

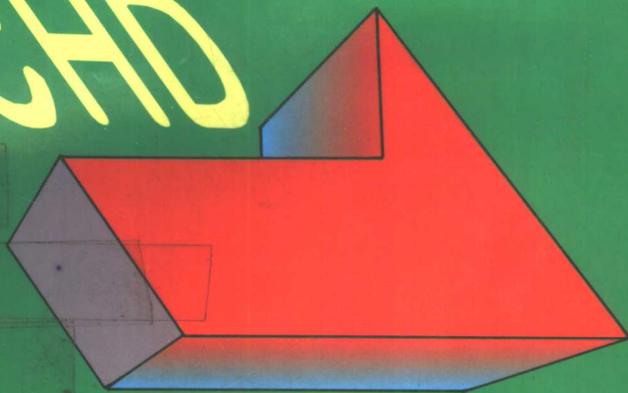
高等学校教材

# 材料化学导论

唐小真 主编

杨宏秀 编  
丁马太

CHD



高等教育出版社

木  
米  
什  
美  
具  
论

居  
个  
身  
主  
线

丁  
马  
太

TF  
00

ISBN 7-04-005877-4



9 787040 058772 >

定价 12.80 元

(京)112号

**图书在版编目(CIP)数据**

材料化学导论/唐小真主编;杨宏秀,丁马太编, —北京:高等教育出版社,1997

ISBN 7-04-005877-4

I. 材… II. ①唐… ②杨… ③丁… III. 工程材料-应用化学 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 12167 号

\*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

北京印刷二厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 13.25 字数 340 000

1997 年 7 月第 1 版 1997 年 7 月第 1 次印刷

印数 0001—3 502

定价:12.80 元

凡购买高等教育出版社的图书,如遇缺页、倒页、

质量问题者,请与当地图书销售部门联系调

版权所有,不得翻印

TB3

0094

## 内 容 简 介

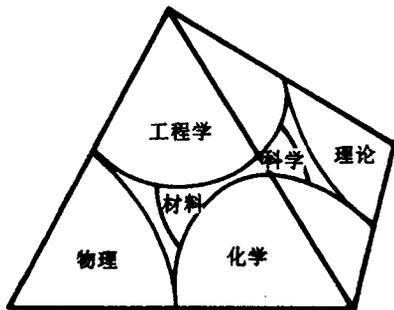
本书是材料化学课程的教材,以高等学校本科大学生为主要对象。

全书共分八章,较系统地介绍了材料化学这一新兴分支学科的理论基础、学科内容、材料的应用及其研究进展情况。内容包括:绪论、材料化学的理论基础、材料结构的表征、材料制备化学、材料的结构与物理性能、新型结构材料、新型功能材料、功能转换材料等。内容翔实,作者注意及时反映材料科学领域中的新成就、新进展,使读者能较系统地、全面地了解材料化学的全貌和发展方向。

本书可供应用化学、化学、材料科学、化工、冶金等专业本科生、研究生做教材,也可供其他有关专业教师、工程技术人员做参考书。

# 序 言

在科学技术发展的过程中,各门学科各有自己的研究对象(即物质世界的不同领域和不同层次),也各有自己的理论体系和研究方法。物理学任务是研究物质中原子及电子的运动、相互作用、以及物质结构与物性间的关系;提出能阐明物性的理论和模型。物理学强调物质运动的共同规律性;注重物性的连续变化;探索物性与结构之间的定量关系。化学则着重研究实在物质的制备、反应、以及结构和物性的关系。化学特别注重物性随组成变化而产生的特殊性;注意由于组成改变而导致物性的突变(不连续性);探索物性与组成和结构之间的定性关系。现代工程学以改造自然为目的,运用数学和自然科学方面的专业知识,以经济地、有效地利用自然资源、设计和实施生产过程,把资源转化为结构、机械或产品,以造福于人类。新兴的材料科学则是根据工程的需要,在物理学和化学这两门基础科学及其理论的基础上,形成的一种学科交叉的边缘学科。以上这几门学科的关系可以用一个正四面体图来表示:



物理学、化学及其理论处于四面体基面的三个顶角,工程学处于四面体的顶角,材料科学则位于四面体的中心。这个四面体图表明:材料科学是以物理、化学及相关理论为基础,根据工程对材料的需要,设计一定的工艺过程,把原料物质制备成可以实际应用的材料和元器件,使其具备规定的形态和形貌,如多晶、单晶、纤维、薄膜、陶瓷、玻璃、复合体、集成块等;同时具有指定的光、电、声、磁、热学、力学、化学等功能,甚至具备能感应外界条件变化并产生相应的反应和执行行为的机敏性和智能性。应该指出的是:材料和器件紧密关联,材料离开器件就会失去其意义,器件离开材料也不可能实现其功能。虽然工程学要求于材料或器件的是材料的一些宏观物性及其技术参数,但要使材料具备这些特定的物性,就必须深入研究和掌握物质的内在组成、结构与物性之间的定量的以及定性的关系。因此物理学和化学以及它们的实验和理论就构成了材料科学的基础。近年来又进一步地生长出材料物理和材料化学这两个新兴的边缘学科,使物理和化学这两门基础学科更直接地介入材料科学。

现代科学技术本身的发展,以及它所面临的要解决的课题和任务,需要各学科之间紧密的联合和相互理解。学科的生长和发展,就是在不断地改革、开放、互相交叉、渗透中进行的,材料化学的兴起就是一个很好的例证。化学参与材料科学是理所当然和责无旁贷的,因为化学家对于物质的结构和成键的复杂性有着深刻的理解,并掌握着精湛的化学反应实验技术,这些在探索和开发具有新组成、新结构和新功能的材料方面,在材料的复合、集成、加工等方面,可以大有作为。例如在新材料的研制中,可以进行分子设计和分子剪裁;可以设计新的反应步骤;可以在极端条件下进行反应,如在超高压、超高温、强辐射、冲击波、超高真空、无重力等环境中进行反应,合成在地面常规条件下无法合成的新化合物。这些极端条件下的反应我们称之为硬化学(hard chemistry)反应。也可以在温和条件下进行化学反应,以控制反应的过程、路径和机

制,一步步地设计中间产物和最终产物的组成和结构,剪裁其物理和化学性质,可以形成介稳态、非平衡态结构,形成低熵、低焓、低维、低对称性材料,可以复合不同类型、不同组成的材料(有机物-无机物、金属-陶瓷、无机物-生物体等),这种温和可控的化学反应,如溶液-溶胶-凝胶反应、插层反应、前身物法、水热合成反应、局部化学反应、离子交换反应、助熔剂反应等,我们可以称之为软化学(soft chemistry)方法。

近年来纳米科技的发展使我们知道:物质的性质并不是直接由构成物质的原子和分子决定的,在宏观物质和微观原子分子之间还存在着一个介观层次,即纳米相材料(nanophase materials),这种由有限分子组装起来的纳米相材料表现出异于宏观物质的物性。纳米科技把物质内部潜在的丰富结构和性能开发出来,就像30~40年代核科技把原子核内蕴藏的数百万倍能量开发出来那样。纳米相材料在信息科技的超微化、高密度、高灵敏度、高集成度和高速度的发展中,将发挥巨大的作用。材料化学可以多种巧妙的反应手段来制备得到这类纳米相材料。例如数十种具有光、电、磁等功能的单一或复合的3~10nm的纳米陶瓷材料,可以通过碱土金属氢氧化物溶液和相应的各种过渡金属氢氧化物凝胶之间的回流反应来制备;也可以在油包水的微乳液环境中,使相应金属醇盐或配合物进行反应来制得。这些方法和缓可控、简便易行。

面对世纪之交,国民经济高速发展,信息、生命、能源、交通、环境、高科技产业和国防建设对新型材料的需求比以往更为迫切,建立新的材料化学体系是一项重要的任务,学科的交叉、渗透,任务的综合性和相互协作也为材料化学的发展提供了新的机遇。希望有愈来愈多的化学家投身于材料化学的教学和科学研究工作。

苏勉曾

1996年2月于北京大学

## 前 言

材料是一切科学技术的物质基础,材料科学是当前科学研究的前沿。作为沟通化学与其他科学之间关系的应用化学,涉及材料及与材料有关的问题日益增多。这就要求应用化学专业的学员对材料科学有更好的了解,特别是材料科学中的化学问题。事实上,随着材料科学的发展,它与化学和化学工业的唇齿相依关系日益明显,并形成了一门分支学科——材料化学。这也成为应用化学专业必须包括的重要内容。

根据应用化学专业的特点,它涉及的领域非常广泛。因此,材料化学既是其重要内容,对它的了解又只能是基础性的和梗概性的,于是一本合适的教材就成为十分关键的问题。

综合考察一些邻近专业的教材,大致分为三类。第一类是材料科学和材料工程方面的,这类教材很多,其内容重点集中在金属材料方面,而对于非金属材料,或称之为化学材料,却显得很薄弱,其适用范围实际上是一些金属材料方面的专业。第二类教材是化学方面的,如固体化学等,这类教材以化学为主,具体涉及材料不多,特别是对于一些新材料和进展几无提及。第三类教材是单科性的,如高分子材料、陶瓷材料等,这些教材对于应用化学专业的要求而言,显然不够全面。因此,编写一本适用于应用化学专业的,既全面地又基础地介绍材料科学中的化学问题的教材,就显得迫切需要。这就是提议编写《材料化学导论》的缘故。

在高等学校理科化学教学指导委员会应用化学教材建设组和高等教育出版社的大力支持和指导下,由上海交通大学唐小真教授、天津大学杨宏秀教授、厦门大学丁马太教授等共同编写了本书。这对于培养应用化学专业的学生,是一件极有意义的工作。

我深信,读者从这里肯定可以全面扼要地了解材料科学中的化学问题,有助于从事材料的研究、开发和应用工作。

上海交通大学 徐祥铭

1996年3月15日

## 编者的话

本书涉及的内容十分丰富,它跨越了化学和材料两大学科,是根据高等学校理科本科应用化学专业教学基本要求而编写的,目的在于拓宽读者的知识面,启发读者的思路。部分学校的教学实践表明,书中有关内容受到读者的极大欢迎。本书的编写宗旨体现在所论述的主题是材料科学中的化学问题,沟通了化学和材料两大学科领域,在两大学科领域中起到桥梁作用。

材料科学在每次产业革命中无不起到举足轻重的先导作用。从历史上看,它可以引起一次产业革命,也可以在一次产业革命中起到关键的核心作用。在当前科学技术迅猛发展的形势下,材料科学的一个最大特点是与化学或化学工业建立了日益密切的不可分离的关系。如果说经典的材料科学注重于材料的应用性能和制造工艺的话,那么今天的材料科学则更注重于材料的性能与微观分子结构、宏观形态之间的关系,即宏观的材料性能与微观的化学结构之间的关系,甚至在某些材料领域中,与其说是材料科学,还不如说是化学更为恰当一些。综观目前国际上高科技领域的新颖材料,它们大多与化学和化工有着唇齿相依的关系,并已成为化学化工产业中的支柱。

在科技发展的今天,作为沟通化学与其他科学之间关系的专业——应用化学专业,将起到越来越重要的作用,而材料化学已成为应用化学的主要分支之一。在应用化学中,对材料的研究已深入到各个领域。如在无机材料中,经典的陶瓷材料要想获得其适应高科技应用的优良性能,不能不建筑在化学的分子设计和结构上。功能性陶瓷、聚合物陶瓷等材料都是化学领域的重要研究课题。至于有机聚合物材料,自始至终是化学领域中的重要研究方向,随着石油化学工业的飞跃发展,它们的应用范围已遍及所有的

产业部门,且在很大程度上替代了传统的金属材料,达到质轻价廉、性能优越的目的。材料化学在化学和材料科学中的重要性由此可见一斑。

鉴于材料化学在化学和材料科学中的重要作用,有关专业对于出版这本书显得尤为迫切,本书即是在这样的情况下编写的。编者将较全面地介绍有关材料化学的基本内容。主要内容包括材料结构的基本理论、材料的表征、材料的制备以及材料的结构与性能之间的关系。考虑到本书的有限篇幅以及某些内容在化学或材料科学著作中已有详尽、系统的介绍,因此,如金属材料、有机聚合物材料等,就不再重复,仅为了完整起见略微提及。

由于编者的水平有限,难免在书中有很多疏漏、不当和错误之处,恭请各位读者指正并原谅。

本书由上海交通大学徐祥铭教授提议编写,并始终在国家教育委员会高等学校理科化学教学指导委员会应用化学教材建设组和高等教育出版社的指导下,特别是在朱明华教授、冯仲嬖教授的悉心指导下进行编写的。书稿荣幸地由北京大学苏勉曾教授评审,得到了详细、关键和系统的指点,在本书出版之际,谨向他们和其他给予过帮助的各位专家表示由衷的谢意。

编者

1996年3月5日

责任编辑 王蕙桦  
封面设计 刘晓翔转周小萍  
责任绘图 社外,社内彭红  
版式设计 杨凤玲  
责任校对 姜国平  
责任印制 孔 源

# 目 录

序言 .....	(1)
前言 .....	(1)
编者的话 .....	(1)
第一章 绪论 .....	(1)
1.1 材料的发展过程 .....	(1)
1.2 材料的分类 .....	(7)
1.3 材料科学和材料化学 .....	(12)
1.3.1 材料研究中的化学问题 .....	(12)
1.3.2 从原料到材料——化学过程和材料过程 .....	(15)
第二章 材料化学的理论基础 .....	(18)
2.1 固体——晶体和非晶体 .....	(18)
2.1.1 固体性和流动性 .....	(18)
2.1.2 晶体的宏观特征 .....	(21)
2.1.3 非晶态与晶态间的转化 .....	(23)
2.2 晶体材料的微观结构 .....	(24)
2.2.1 空间点阵 .....	(24)
2.2.2 晶向、晶面和它们的标志 .....	(26)
2.2.3 点群和空间群 .....	(29)
2.3 晶体的能带理论 .....	(38)
2.3.1 共有化电子 .....	(38)
2.3.2 能带理论 .....	(40)
2.3.3 能带理论的应用 .....	(44)
2.4 缺陷和非整比化合物 .....	(50)
2.4.1 晶体点阵缺陷的分类 .....	(51)
2.4.2 点缺陷 .....	(52)
2.4.3 点缺陷的统计理论 .....	(54)
2.4.4 缺陷化学基础 .....	(57)

2.4.5	材料缺陷的化学处理方法 .....	(61)
2.4.6	非整比化合物晶体 .....	(64)
2.4.7	位错及其对固体物性的影响 .....	(66)
2.4.8	晶界及其化学 .....	(72)
2.5	非晶态结构的几何特征 .....	(74)
2.5.1	非晶态材料 .....	(75)
2.5.2	径向分布函数(RDF) .....	(77)
2.5.3	无规密堆积和无规密堆硬球模型 .....	(80)
2.5.4	非晶态材料的稳定性 .....	(83)
2.6	相图和相图化学 .....	(86)
2.6.1	相律 .....	(86)
2.6.2	固溶体 .....	(88)
2.6.3	中间相 .....	(92)
2.6.4	二元系相图总论 .....	(95)
2.6.5	三元系相图总论 .....	(99)
2.6.6	相图与新材料 .....	(102)
2.7	固态相变 .....	(104)
2.7.1	相变的类型 .....	(105)
2.7.2	重建型相变 .....	(106)
2.7.3	连续相变 .....	(107)
2.7.4	固体中的扩散 .....	(108)
2.7.5	相变动力学 .....	(111)
2.7.6	相变增韧 .....	(116)
2.8	聚合物的结构特征 .....	(119)
2.8.1	聚合物的微观结构 .....	(119)
2.8.2	聚合物材料的聚集状态 .....	(122)
2.8.3	聚合物中的分子运动 .....	(124)
2.8.4	聚合物的织态结构 .....	(126)
2.8.5	聚合物的老化与稳定 .....	(128)
<b>第三章</b>	<b>材料结构的表征 .....</b>	<b>(132)</b>
3.1	材料结构的表征 .....	(132)
3.2	热分析技术 .....	(132)

3.2.1	热重分析 .....	(133)
3.2.2	差热分析和差示扫描量热分析 .....	(134)
3.2.3	热分析技术的应用 .....	(135)
3.3	显微技术 .....	(137)
3.3.1	透射电子显微镜 .....	(138)
3.3.2	扫描电子显微镜 .....	(138)
3.4	X射线衍射技术 .....	(139)
3.4.1	X射线的产生及X射线的衍射和散射 .....	(139)
3.4.2	粉末法X射线衍射分析 .....	(143)
3.4.3	单晶法X射线衍射分析 .....	(146)
3.5	波谱技术 .....	(148)
3.5.1	波谱技术的原理 .....	(148)
3.5.2	紫外、可见分光光谱 .....	(150)
3.5.3	分子振动波谱 .....	(153)
3.5.4	核磁共振谱和电子自旋共振谱 .....	(157)
3.5.5	原子吸收光谱 .....	(160)
3.5.6	发射光谱 .....	(161)
3.5.7	火焰原子发射法 .....	(162)
3.5.8	荧光分析和X射线荧光分析 .....	(162)
3.5.9	材料的表面分析技术 .....	(164)
<b>第四章</b>	<b>材料制备化学 .....</b>	<b>(169)</b>
4.1	化学合成与材料制备 .....	(169)
4.2	晶体材料的制备 .....	(170)
4.2.1	陶瓷法 .....	(170)
4.2.2	化学法 .....	(173)
4.2.3	化学气相沉积法 .....	(177)
4.2.4	其他方法 .....	(178)
4.3	微晶颗粒和团簇的制备 .....	(182)
4.4	无定形材料的制备 .....	(182)
4.5	晶体生长 .....	(184)
4.6	聚合物材料的制备 .....	(187)
<b>第五章</b>	<b>材料的结构与物理性能 .....</b>	<b>(189)</b>

5.1	晶体材料的结构与物理性能	(189)
5.2	非晶体材料的结构与物理性能	(191)
5.3	液晶材料的结构与物理性能	(193)
<b>第六章</b>	<b>新型结构材料</b>	<b>(197)</b>
6.1	高温结构材料	(197)
6.1.1	超耐热合金	(197)
6.1.2	高温结构陶瓷	(199)
6.2	轻型结构材料	(203)
6.2.1	铝锂合金	(203)
6.2.2	纤维材料	(205)
6.3	超低温材料	(213)
6.3.1	超低温对于材料的特殊要求	(213)
6.3.2	超低温材料的研究	(214)
6.4	超硬材料	(216)
6.4.1	硬质合金	(216)
6.4.2	超硬陶瓷	(218)
6.5	超塑性合金	(221)
6.5.1	超塑性现象	(221)
6.5.2	超塑性显微变形机理	(225)
6.5.3	微细晶粒超塑性合金的特征	(227)
6.5.4	超塑性合金的应用	(228)
6.6	非晶态金属材料	(229)
6.6.1	非晶态金属材料的基本特性	(229)
6.6.2	非晶态合金的应用	(232)
6.7	新制备方法开发的新材料	(236)
6.7.1	纳米材料	(236)
6.7.2	快速凝固材料	(239)
6.7.3	单晶合金	(243)
6.7.4	高强耐热低合金	(245)
6.7.5	离子注入法制备新材料	(247)
6.7.6	在太空中制备材料	(250)
6.8	工程塑料	(251)

6.8.1	ABS 塑料	(251)
6.8.2	聚酰胺	(252)
6.8.3	聚碳酸酯	(252)
6.8.4	聚甲醛	(253)
6.8.5	聚砜	(254)
6.8.6	聚酯	(256)
6.8.7	含氟塑料	(257)
6.9	复合材料	(259)
6.9.1	树脂基复合材料	(260)
6.9.2	金属基复合材料	(261)
6.9.3	陶瓷基复合材料	(262)
6.9.4	功能复合材料	(264)
<b>第七章</b>	<b>新型功能材料</b>	<b>(266)</b>
7.1	形状记忆合金	(266)
7.1.1	热弹性马氏体相变机理	(267)
7.1.2	应力诱导马氏体相变机理	(270)
7.1.3	形状记忆合金的应用	(272)
7.1.4	形状记忆树脂	(275)
7.2	减振材料	(279)
7.3	贮氢材料	(281)
7.3.1	贮氢原理	(281)
7.3.2	贮氢合金的开发	(282)
7.3.3	热泵	(283)
7.3.4	贮氢合金的其他应用	(285)
7.4	液晶材料	(286)
7.4.1	液晶的分子结构	(287)
7.4.2	影响液晶特性的结构因素	(293)
7.4.3	液晶的性质与应用	(295)
7.5	超导材料	(300)
7.5.1	高临界温度的氧化物超导体	(302)
7.5.2	$M_xC_{60}$ 超导体	(305)
7.5.3	超导材料的应用前景	(308)

7.6	光导纤维	(310)
7.6.1	光导原理	(310)
7.6.2	石英光纤	(311)
7.6.3	非氧化物光纤	(314)
7.6.4	聚合物光纤	(315)
7.7	分离膜	(316)
7.7.1	致密膜	(317)
7.7.2	多孔膜	(318)
7.7.3	聚合物膜的传质机理及应用	(320)
7.8	医用聚合物材料	(331)
7.8.1	聚合物生物材料	(331)
7.8.2	聚合物药物	(336)
7.9	其他现代功能材料	(338)
7.9.1	磁功能材料	(338)
7.9.2	声功能材料	(342)
7.9.3	光功能材料	(345)
7.10	准晶体	(357)
<b>第八章 功能转换材料</b>		<b>(359)</b>
8.1	热电材料	(359)
8.1.1	热电效应	(359)
8.1.2	热电材料及其应用	(360)
8.2	压电材料	(361)
8.2.1	压电效应与逆压电效应	(361)
8.2.2	压电材料及其应用	(361)
8.3	光电材料	(363)
8.3.1	光电效应	(363)
8.3.2	光电池材料	(365)
8.4	热释电材料	(366)
8.4.1	热释电效应	(366)
8.4.2	热释电材料及其应用	(367)
8.5	磁光材料	(367)
8.5.1	磁光效应	(367)

8.5.2 磁光材料及其应用 .....	(368)
8.6 电光材料 .....	(370)
8.6.1 电光效应 .....	(370)
8.6.2 电光材料及其应用 .....	(370)
8.7 声光材料 .....	(372)
8.7.1 声光效应 .....	(372)
8.7.2 声光材料及其应用 .....	(373)
8.8 具有能量转换功能的聚合物 .....	(374)
8.8.1 转换成机械能的聚合物 .....	(374)
8.8.2 转换光能的聚合物 .....	(379)
<b>参考文献</b> .....	(381)
<b>索引</b> .....	(384)

# 第一章 绪 论

## 1.1 材料的发展过程

人类社会发展的历史证明,材料是社会进步的物质基础与先导。它是人类赖以生存和发展、征服自然和改造自然的物质基础;是人类进步的里程碑。纵观人类利用材料的历史,可以清楚地看到,每一种重要的新材料的发现和运用,都把人类支配自然的能力提高到一个新的水平。材料科学技术的每一次重大突破都会引起生产技术的革命,大大加速社会发展的进程,给社会生产和人们生活带来巨大的变化,把人类物质文明推向前进。

在遥远的古代,我们的祖先是石器为主要工具的,选取玉石类之一的石英晶体作为武器和工具,这也是人类和晶体材料打交道的滥觞。他们在寻找石器的过程中认识了矿石,并在烧陶生产中发展了冶铜术,开创了冶金技术。公元前 5000 年,人类进入青铜器时代。公元前 1200 年左右,人类进入了铁器时代,开始使用的是铸铁,嗣后制钢工业迅速发展,成为 18 世纪产业革命的重要内容和物质基础。人类社会发展到 20 世纪中叶以来,科学技术突飞猛进、日新月异,作为发明之母和产业粮食的新材料研制更是异常活跃,出现了称之为聚合物时代、半导体时代、先进陶瓷时代和复合材料时代等种种提法。在当今新技术革命波及整个国际社会的浪潮冲击下,人类进入了一个材料革命的新时代。

马克思曾经说过:“自然界为劳动提供材料,劳动把材料变为财富。”从古至今,人类使用过形形色色的材料,若按材料的发展水平来归纳,大致可分为五代。

第一代为天然材料 在原始社会,由于生产技术水平很低,人

类所使用的材料只能是自然界的动物、植物和矿物,例如兽皮、甲骨、羽毛、树木、草叶、石块、泥土等。

四五十万年以前的北京猿人处于旧石器时代,他们群居洞穴,以狩猎为生,使用的工具是石器和骨器,这些工具制作粗糙,用途尚未分化。到新石器时代,人们逐渐掌握了从地层里开采石料的技术,对石料的选择,切割、磨制、钻孔、雕刻等工序已有一定的要求,获得了较为锐利的磨制石器。

第二代为烧炼材料 烧炼材料是烧结材料和冶炼材料的总称。随着生产技术的进步,人类早已能够用天然的矿土烧制砖瓦和陶瓷,以后又制出了玻璃和水泥,这些都属于烧结材料。从各种天然的矿石中提炼出铜、铁等金属,则属于冶炼材料。

材料发展史上第一次重大突破,指的是人类学会用粘土烧固制成容器。随着对土壤可塑性有了感性认识,以及对火的使用和控制的丰富经验,开始用粘土制作简单的原始陶器。人类第一个化学上的发现就是火。火大概发现在公元前 50 万年。最早的陶器是在竹编、木制的容器上涂上一层烂泥而烧成的,后来发现,粘土直接加工成型、烧制,也能达到同样的目的。中国约在公元前 8000~6000 年,新石器时期早期,开始制作陶器。公元前 4000 年左右,巴比伦的城市已采用砖来筑城。

青铜时代大约起始于公元前 5000 年,青铜是铜、锡、铅等金属组成的合金,它与纯铜比较,熔点较低、硬度增高。我国的商、周时期,是使用青铜器的鼎盛时代。关于春秋战国时期的青铜兵器,流传着许多动人的故事。越王勾践和吴王夫差的宝剑相继出土,使埋藏地下 2500 多年的秘密大白于天下。我国古代名剑大多出自吴越。“越民铸宝剑,出匣吐塞芒”。

我国的铁器时代由何时开始,至今尚难断言,但这项技术至迟始于春秋,距现在 2700~2200 年前的春秋战国时期,我国人民已经掌握了炼铁技术,比欧洲早 1800 年左右。

随着金属冶炼技术的发展,人类掌握了通过鼓风提高燃烧温

度的技术,并且发现,有一些经高温烧制的陶器,由于局部熔化变得更加致密坚硬,完全改变了陶器多孔与透水的缺点。从陶器发展到瓷器,是陶器发展过程中的一次重大飞跃。中国的瓷器大约始于魏、晋、南北朝时期,继而在宋、元时代发展到很高的水平。瓷器作为中华文明的象征,大量运往欧亚各地,以致迄今在许多拉丁语系国家中,仍以中国(China)一词作为瓷器的同义语。

第三代为合成材料 随着有机化学的发展,在20世纪初就已出现了化工合成产品,其中合成塑料、合成纤维、合成橡胶已广泛地用于生产和生活中了。

合成聚合物材料的工业发展是从1907年第一个小型酚醛树脂厂建立开始的,到1927年左右第一个热塑性聚氯乙烯塑料的生产实现了商品化。1930年聚合物概念建立后,从1940年到1957年先后研制成功合成橡胶(丁苯、丁腈、氯丁等)、合成纤维(尼龙66等)、聚丙烯腈、聚酯纤维、用齐格勒-纳塔催化剂合成的聚合物、低压聚乙烯、聚四氟乙烯塑料王、维尼龙等。聚合物材料工业发展大致经历了新型塑料和合成纤维的深入研究(1950~1970年),工程塑料、聚合物合金、功能聚合物材料的工业化和应用(1970~1980年),分子设计,高性能、高功能聚合物的合成(1990年)等几个时期。

第四代为可设计材料 随着高新技术的发展,对材料提出了更高的要求,前三代那样单一性能的材料已不能满足需要,于是一些科技工作者开始研究用新的物理、化学方法,根据实际需要去设计特殊性能的材料。近代出现的金属陶瓷、铝塑薄膜等复合材料就属于这一类。

复合材料的发展经历了古代—近代—先进复合材料的过程,对人类社会生活和科技进步起着重要的作用。人类自古以来不仅会使用天然的复合材料(如木材、竹材等),而且还会用简单的方法制备复合材料,在脆弱的材料中掺加少量纤维状的添加剂以提高其强度和韧性。最原始的复合材料是在粘土泥浆中掺稻草,制成

很好的土砖。在灰泥中加入马鬃,熟石膏里加入纸浆,或在磷酸水泥中加入石棉纤维等,制成纤维增强复合材料。根据史料记载,在4000年前古埃及人也是用粘土加入切碎的稻草制成土坯,晒干后作为建筑材料。公元前5000年在中东,人们已会使用沥青作为芦苇的粘合剂造船。在古代的复合材料中最引人瞩目的是中国的漆器。漆器的出现在距今4000多年前的夏代,它是以为丝、麻等天然纤维做增强材料,用大漆做粘结剂而制成的复合材料。大漆是漆树的分泌物(一种天然树脂),干燥后形成坚硬而光泽的漆膜,防水、耐热、耐化学腐蚀。秦汉时代是我国古代油漆技术大发展的时期,这个时期油漆技术上最突出的成就是发明了“荫室”,即一种生产漆器的专用房间。房中必须保持潮湿和温暖,这是符合现代大漆成膜的科学道理的。大漆必须在较高的湿度下氧化成膜,膜的质量好、干得快,并且膜不易开裂。我国古代油漆工匠们的另一项发明是在大漆和桐油中分别加入催干剂,以加快漆膜干燥,并缩短漆器的生产周期。他们使用的化学催干剂是蛋清、密陀僧(一氧化铅)或土子(二氧化锰)。

历经几千年的发展,由古代复合材料而发展到近代复合材料,包括软质复合材料(用各种纤维增强的橡胶)以及硬质复合材料(即用纤维增强的树脂,如玻璃钢等)。60年代以来由于航空、航天工业的迅速发展,需要高强度、高模量、耐高温和低密度的复合材料,于是先进复合材料应运而生。所谓先进复合材料,一般是指具有比强度大和比模量高的结构复合材料。先进复合材料的出现源于航空、航天工业的需要。反之,它又促进了航空、航天等高技术产业的发展,被公认为是当代科学技术中的重大关键技术。

第五代为智能材料 智能材料是指近三四十年来研制出的一些新型功能材料,它们能随着环境、时间的变化改变自己的性能或形状,好像具有智能。现在研究成功并崭露头角的形状记忆合金就属于这一类。

智能材料是为21世纪准备的尖端技术,现已成为材料科学的

一个重要的前沿领域,有关研究及发展受到人们的很大重视。

上述的五代材料,并不是新旧交替的;而是长期并存的,它们共同在生产、生活、科研的各个领域发挥着不同的作用。

通过多年来的努力,我国新材料的研究、发展和产业化的工作已经取得了长足的进步,一大批新材料填补了国内空白,其中有些已进入国际先进水平。例如信息材料在人工晶体方面,特别是在无机非线性光学晶体方面已达到国际先进水平。在世界市场上出现了一批性能优异的中国生产的晶体,如三硼酸锂(LBO)、偏硼酸钡(BBO)、高掺镁铈镱以及有机晶体精氨酸磷酸盐等。在能源材料方面,结合我国富有的稀土资源而研究发展的新型贮氢材料,已在实验室条件下成功地应用于镍氢电池的制造中。将来有可能逐步取代目前市场上流行的镍镉电池,提供更高性能和不含镉的无污染的新型电池。在高性能金属材料方面,我国是继美国、德国等少数国家之后,已经成功地建成了年产百吨级的非晶合金中试线。我国在先进陶瓷材料方面也取得了世界瞩目的成就,1990年我国研制成功的无水冷陶瓷发动机组装在45座位的大客车上,顺利地通过了3500km道路试车。我国在先进复合材料方面也取得了显著的进步,各种高性能增强体材料,包括纤维、颗粒和晶须等正在逐步立足于国内。一批具有特色的高性能树脂,如聚酰亚胺等热固性树脂以及聚醚醚酮、聚苯硫醚等热塑性树脂正在向中试规模发展。新一代树脂基、金属基和陶瓷基先进复合材料正在研究发展之中。总之,新材料在整个高技术发展中的先导和基础作用日趋明显,新材料本身已成为当代高技术的重要组成部分。在科学技术是第一生产力的思想指导下,中国新材料的研究、开发必将迅猛发展,它将推动传统材料工业的改造,并促进新材料工业的形成。

中外科学家统计和推测了自公元前到公元2020年间(约10000多年)人类使用材料的发展史,如图1-1所示。图中横坐标为年代,其时间是非线性的;纵坐标为相对重要性,可以看出金



金属材料、聚合物材料、陶瓷和复合材料在纵坐标上所占比例的大小,以此来衡量其相对重要性。由图可见,从本世纪 50 年代金属材料占绝对优势的分布情况,预测到 21 世纪初将形成金属、聚合物、陶瓷和复合材料四大类工程材料平分秋色的格局。从应用来看,材料又可分为信息材料、能源材料、生物材料、航空航天材料等多种类型。

## 1.2 材料的分类

所谓材料,是指人类能用来制作有用物件的物质。所谓新材料,主要是指最近发展或正在发展之中的具有比传统材料性能更为优异的一类材料。目前世界上传统材料已有几十万种,而新材料的品种正以每年大约 5% 的速度在增长。从 1950 年到现在,已知的化合物已从 200 万种增至 1000 万种,而且还在以每年 25 万种的速度递增,其中相当一部分有发展成为新材料的潜力。

世界各国对材料的分类不尽相同,但就大的类别来说,可以分为金属材料、非金属材料、合成材料、复合材料和功能材料等五类。其中前四类主要都是所谓的结构材料,以其所具有的强度为特征被广泛应用;最后一类功能材料,则主要是以其所具有的电、光、声、磁、热等效应和功能为特征被应用的。

### 1. 金属材料

近 30 年来金属材料科学发展十分迅速,相继出现了诸如金属玻璃(非晶态)、准晶、定向共晶合金、微晶、低维合金,以及纳米晶体等一系列从结构到物理力学性质均有特色的新材料。此外,各种特殊形态的金属材料如薄膜、微粉、非晶态金属和稀释合金等。在电性、磁性、强度、耐蚀性等方面都取得了很大进展,预计到下一个世纪将获得广泛的应用。

### 2. 非金属材料

金属材料是以元素周期表中金属元素为主要成分的材料,聚合物材料是以碳、氢为主要成分的材料。非金属材料包括范围极

广,在像单晶硅(Si)或金刚石(C)那样的非金属单质以及像矾土( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )那样的由金属和非金属元素组成的化合物,经高温热处理工艺所合成的非金属材料称为陶瓷。陶瓷材料是一种多晶结构的材料,是通过对粉体原料的成型和烧结过程而得到的。作为非金属材料的陶瓷具有耐高温、耐腐蚀、高强度(抗压)、高硬度和电绝缘等良好性能。近年来由于现代新兴科学技术发展的需要又出现了许多新型非金属材料,如硬度相近于金刚石的立方晶系的氮化硼、兼有金属韧性和陶瓷耐蚀性能的金属陶瓷、耐骤冷和骤热的氮化硅陶瓷、高纯度石英玻璃纤维和碳化钛、碳化钨、碳化硅等新型陶瓷。

从陶瓷的显微结构看,它是由晶粒相和晶界相所组成的,基本上是一种复相(多相复合)的结构。在晶粒相中有单一的化学组成,亦有不同化学组成的晶粒的组合,还有同一化学组成但具有不同晶型的晶粒的组合。从整个发展趋势来分析,传统陶瓷是由多化学组分的晶粒与晶界组成的。现代的先进陶瓷,则趋向于由单化学组分的晶粒和尽可能窄的晶界所组成,可称之为单相陶瓷。而近年来的发展趋势则是从单相陶瓷向复相陶瓷过渡。这种从复相—单相—更复杂的复相的发展过程,是符合于一般事物的发展规律的。新的复相陶瓷包括:纤维补强陶瓷、颗粒弥散型复相陶瓷、两种晶型复合的复相陶瓷。这些复相陶瓷在性能上都较之单相陶瓷为好,可以通过对复相陶瓷的设计,充分发展各相及各相间的相互作用来弥补单相结构材料的不足,从而获得具有高性能的材料。几年来复相陶瓷发展的实践,证实了它是一个具有很大发展潜力的陶瓷材料。

### 3. 合成材料

主要是指合成塑料、合成纤维和合成橡胶等有机聚合物合成材料。它们的质地轻巧、原料丰富、加工简便、性能良好、用途广泛,因而发展速度大大超过了钢铁、水泥和木材等传统的三大基本材料。在工程技术上应用的合成材料中,塑料是最大吨位的一类

材料。塑料通常分为热塑性塑料和热固性塑料(或称热固性树脂)。热塑性塑料包括四种最重要的商品材料——聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯,以及许多特殊的工程聚合物。热塑性塑料这一术语是指该种材料加热时熔融,并可用各种模型和挤塑工艺加工成型的塑料。热固性塑料主要有醇酸树脂、氨基树脂、酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯和聚氨酯等。此类材料不能反复熔融,而是一次性固化的。热塑性塑料与热固性塑料在生产、加工和制造技术上是有很大的不同。

橡胶是另一类聚合物工程材料。由于生产过程的原因,它们与塑料很不相同。橡胶工业在1900年已经形成(利用天然胶乳作为原料),比现代塑料工业早了几十年,而且那时人们还不知道橡胶是聚物质。今天,合成橡胶(弹性体)与天然橡胶一样被广泛使用。橡胶与塑料之间的明显差异难以严格区分,两者仅仅是聚合物材料的类型不同而已。

同样,纤维、涂料和粘合剂是具有不同物理形态和供不同用途的聚合物材料。每一种复合物都与采用特殊工艺的某种工业相联系。然而,它们的基本材料往往有很多共同之处。例如,尼龙(聚酰胺)是重要的工程热塑性塑料,而在纺织和涂料工业中也可见到它。环氧树脂既可用于涂料、粘合剂,也可用在复合材料中。聚合物材料工业的构成见图1-2。

近几年已经出现了一些耐高温的合成聚合物材料如聚酚氧、聚硅氧烷和聚酰亚胺等材料。80年代研制成功的一种具有芳环的聚合物塑料,可在 $500^{\circ}\text{C}$ 下长期使用, $1000^{\circ}\text{C}$ 下短期使用。一种交联苯酚型纤维可耐 $2500^{\circ}\text{C}$ 的火焰。此外,变色塑料玻璃、合成聚合物的铁磁体记忆元件和聚合物电路及生物电路等新型合成材料也正在大力研制中。这些材料可使电子技术等领域又将发生一场变革。

#### 4. 复合材料

为满足新技术对材料性能的综合要求,采取取长补短的方法

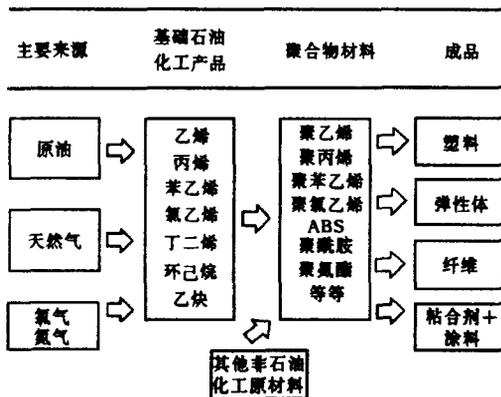


图 1-2 聚合物材料工业构成图

ABS: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料

用两种或两种以上材料进行有效复合得到的复合型材料。多相复合材料已成为当前材料研究的重要对象。

补强复合材料由基体和增强剂组成,由于发挥了两者各自的特点而显示出其高性能。许多复合材料不仅是结构材料而且同时也是功能材料。材料在其不同的发展阶段追求的目标亦不相同,自从美国创造纤维增强树脂的第一例复合材料以来,1942~1960年间,主要着眼质量轻和高刚度;1960~1975年间追求高强度和高韧性,所制材料主要用做航空和航天工业用部件;由1975年到现在,追求多功能已成为复合材料研究的主要奋斗目标。当今,研制所谓新型复合材料时,所遵循的原则是如何实现多功能和提高性能价格比。

复合材料的内涵已极其广泛,主要包括下面几个方面:

(1) 纤维(或晶须)增强或补强复合材料

纤维增强有机聚合物复合材料已经得到很广泛的应用。高性能聚酰胺复合材料、聚苯并咪唑(polybenzimidazole)基复合材料今后都将有较大的发展。纤维增强金属基复合材料估计仍以碳纤维

或碳化硅纤维增强铝基和钛基复合材料为主要发展对象。纤维补强陶瓷基复合材料则以碳化硅纤维或其他无机纤维为补强剂,基体则以非氧化物陶瓷为主的复合材料发展前景较好。

### (2) 第二相颗粒弥散复合材料

以无机化合物弥散金属的复合材料是当前颇具吸引力的材料。SiC 颗粒增强铝基复合材料和钛基复合材料在改善高温性能方面均显示出明显效果。TiC 或  $ZrB_2$  弥散的 SiC 基复合材料的强度和断裂韧性大约可提高 50% ~ 70%, SiC 颗粒弥散的氧化锆 (Y-TZP) 复相陶瓷, 在 800℃ 时的高温强度提高约一倍以上, 使它成功地应用于热机上。SiC 颗粒弥散的莫来石陶瓷, 在常温和高温下的强度和断裂韧性都可以有将近两倍半的提高, 而且抗热震性能亦大大改善, 是作为热机应用的第四种候选材料。用无机化合物颗粒弥散的有机聚合物材料能有效地改善其耐磨性能和刚性等。由于颗粒弥散型的复合材料具有工艺的重复性和可靠性的特点, 而且成本较低, 因此其应用前景较好。

### (3) 梯度功能复合材料

最近发展了一种所谓梯度功能复合材料, 即一面是具有结构作用的金属材料, 再逐层地渗入无机化合物, 使另一面具有一些特殊的功能。这一设想早已为人们 在厚涂层材料中应用, 但是以此设想来制备体材料则是一种大胆的构思, 因而受到人们的重视。SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 梯度复合材料, 其性能较纯粹的 SiC 陶瓷有大幅度的提高。因此, 利用梯度这一设想可以构思出一系列的新材料, 是一个很值得注意的研究方向。

## 5. 功能材料

近十年来, 一些发达国家在研制具有能适应外界条件而改变自身性能的材料方面取得了很大进展, 生产出许多功能优异的磁性材料、发光材料、记忆材料、光导材料和超导材料等等, 有力地推动了新技术革命的发展。不久前研制成功的记忆合金, 在通常的温度条件下, 可用外力改变其形态, 但当加热时又可恢复原来的形

状。目前人们已经研制出 100 多种记忆材料。此外,像感光树脂,它的特殊本领是能在光的作用下聚合成为不溶物或分解成可溶物。如果将感光树脂涂在某种支持物上,支持物上面再覆以有图案的底片,经过曝光和显影后,支持物上便能得到相应的图像,这可直接用于印刷。由于它具有抗蚀性,因而可用来对要求蚀刻加工的表面进行选择性的蚀刻,通常称之为光刻,在精密机械加工、电子工业和照相复制等方面有着广泛用途。

### 1.3 材料科学和材料化学

材料是一切科学技术的物质基础,而各种材料主要来源于化学制造和化学开发,因此,材料化学在整个科学技术体系中占有特别重要的地位。

#### 1.3.1 材料研究中的化学问题

借助于近代物理,化学得以迅速的发展。但化学学科的使命不变;仍然是一门在原子、分子水平上研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的科学。长期以来,化学学科久盛不衰的任务是整理天然产物和耕耘周期系,从而发现和合成了大量化合物。化学为新材料的开发储备了足够的化合物。

化学在将近半个世纪的时期中,新的需求使自身及其各个分支学科得到了极大的进展,化学已经发展到这样的新阶段,可以处理实际的和高度复杂的体系。对化学学科来说,这个时期中最具有深远影响的大事之一是材料科学的诞生和成长。至此,在原子、分子层次上,化学又增添了新的学科伙伴。可以说,化学在很大程度上已离不开和材料科学的相互依存关系而独立发展了。

从化学学科发展的趋势来讲,一方面要继续重视化学学科的基础理论研究;另一方面要特别注意加强应用化学的研究。即有意识地促使化学理论向化学实践的转化,以适应现代社会中生产和科学技术发展对能源、材料、原料等各方面日益增长的需求。仅从美国“化学文摘”(CA)对化学文献增长量的统计可以看出,在化

学门类中发展最为迅速的是应用化学和化学工程学的部分,这反映了化学发展的一种趋势。

以当代六大高技术(生物、信息、新材料、新能源、空间技术和海洋技术)以及 12 项标志技术为基础,派生出来的 9 个高技术产业,将把人类生产力提高到空前未有的新水平。以材料制造技术来说,化学是用量子化学等理论进一步深入揭示材料的宏观性能和微观结构的关系,以便能够按照预定性能去设计,以不断满足微电子技术发展所需要的超纯、超净和超精细的新型材料和空间技术发展所需要的耐高温和热冲击的高强度的材料,以及海洋技术发展所需要的耐高压和耐腐蚀材料,等等。

材料科学是当前科学研究的前沿,多数先进国家均把材料科学作为重点学科予以高度重视。材料研究和发展是一个古老而又新兴的领域。一种新材料的发展可以引起人类文化和生活发生新的变化。例如,石器、陶器、瓷器、铁器、铜器、玻璃、钢、水泥、有机聚合物、单晶材料……的发明都为人类的生活带来了幸福。科学是人类对自然的认识,技术是这种认识基础上的再创造,而材料的发展则保证了科学技术的实现,没有新材料的发展就不可能有新科学技术的进步。因此,从这个意义上来说,材料是先进技术的先导。例如电子技术的核心——信息处理技术和信息记录技术等,如果没有新的半导体材料和磁性材料的发明和发展,就不会有今日的蓬勃发展;超导材料一旦进入实用化,也将引起新的技术革命。材料研究的进展在历史上的确起到划时代的作用。例如高压钠灯的研制成功(关键材料是透明氧化铝陶瓷),开创了一种新的电光源;氮化硅陶瓷刀具的研制成功使我国机械工业中采用的刀具发生了重大的变革。

在很长一段时间内,材料研究是分别在固体物理、晶体学、无机化学、高分子化学以及冶金、陶瓷、化工等领域中进行的,而相互之间缺少联系,未形成统一的科学体系。传统的材料研究是以经验、技艺为基础的,材料的研制主要依靠配方筛选和性能测试。通

过宏观现象研究而建立起来的唯象理论只能对材料的宏观性能提供某种定性的解释,而不能准确地预示材料的性能,因而不能准确地指明新材料开发的方向。科学技术的迅速发展对材料提出了许多新的要求。沿用传统的方法已不可能研制出具有独特性能的新型材料。在这样的背景下,人们逐渐重视对材料的基础理论研究。随着研究的深入和微观分析测试手段的进步,逐步揭示出许多材料行为的微观机制,从而奠定了统一的材料科学的基础。

索斯曼(R. B. Sosman)在展望化学科学在材料科学中的作用时,他说:“化学家的首要任务是发现新物质……”。按现代的说法,材料科学家的任务有3个主要领域:制备、表征与性能测试。显然,材料的制备与了解制备的科学必然是在表征或性能研究之前首先面临的任务。确实,材料科学的历史在其最广泛的意义上表明,当一种全新的材料在原子或分子水平上合成后真正巨大的进展就常常随之而来。

新材料,尤其是功能材料的发展中,存在着大量的化学、物理问题,如金属转向合金、半导体掺杂、等离子喷涂等,都会超出纯物理的范围;而聚合物类物质从诞生时开始,便不只是个化学问题。即使以物质超导性研究为例,情况也是这样,如果研究的对象只限于金属,则它可以完全属于物理学的范围。然而有趣的是近年来液氮温区超导的突破,恰好是由于找到了像钇、钡、铜复合氧化物之类的超导材料才得以实现的,而它们的合成和一般性质都是为化学家而非物理学家所熟悉的。

任何新材料的获得都离不开化学,仍以超导材料为例,物理学家主要关注超导理论,材料科学家主要测试超导体性能,而化学家的任务则是合成这些新材料,进而研究材料的组成、结构和超导性之间的关系。

几乎在所有新型功能材料的研究中,都体现出这样一些特点,化学与物理相结合、微观与宏观研究相结合、理论与技术相结合。

材料科学广泛而深入的发展,促进了作为应用化学前沿领域

的材料化学学科的形成。材料化学是以作为化学、物理学、材料科学相互交叉的研究领域为其主要特征。

材料化学是构成材料科学的重要组成部分。材料化学的学科内容应该包括:采用新技术和工艺方法,包括在高温、高压、低温、高真空、失重以及其他极端情况下,合成新物质和新材料;并用现代化的研究方法,如电子显微镜、电子(离子)探针、光电子能谱、X射线结构分析、热分析等来研究物质的组成、结构(电子结构、晶体结构、显微结构)与性质、性能的关系。而在这种研究中广泛地应用相平衡,亚稳态和物质结构的理论所提供的工具为手段。

材料化学中所涉及的材料,指的是新材料,即使用新的制造技术或先进技术,把金属、无机物或有机物这些原料单独加工或者组合在一起,使之产生出具有新的性能、功能和用途的材料。影响、决定材料所有性质的诸因素中,决定性的因素无疑是结构。在材料科学中人们应该找到设计、改造材料的着力点;没有这样的着力点材料的科学设计就不能实现。材料的组成和制备工艺条件恰恰构成了人类实现材料科学设计的着力点。因而,材料化学在材料科学中的地位也就不言而喻了。

### 1.3.2 从原料到材料——化学过程和材料过程

材料这个概念再次在科学上出现是相当近期的事。国际性杂志“材料科学”是1966年创刊的;设在美国麻省理工学院的材料研究中心是1963年创建的,直到1965年以后,这个研究中心才算奠定好基础。

人类为什么长时间以来没有单独地进行材料方面的科学研究呢?我们平常把材料和原料无意识地分开使用,岂不知这两个词的意思有所不同,如在英语中,材料表示用什么制的(make of);而“原料”则表示由什么制成的(make from)。材料在制品中残留其形态,而原料则不然。过去往往将材料与冶金作为同义词,用窑业、冶金术调制材料,而化学则制造新的原料。原料其功能属于化学,在使用过程中自身消失;材料的功能属物理,在使用中保持原

状。

化学工业的生产中,从原料或原材料的制备到产品的生产要经过什么样的中间过程呢?以碳酸钠制造玻璃的工序为例,整个过程大体可分为四步:

1. 熔融 碳酸钠分解为  $\text{Na}_2\text{O}$ ,进一步和二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )反应, $\text{Na}^+$ 离子把 Si—O 键的一部分拆开,从而使体系的粘度下降(化学反应——化学过程),这样就成为熔融状态并转为透明体(形态变化,物性变化——材料化过程);

2. 澄清 除去熔融物中的气泡或杂质等使透明度提高(提高物性——材料化过程);

3. 成型 使之成为使用上便利的形态(形成一定的形状——材料化过程);

4. 缓冷 缓慢地冷却,消除其内应力(提高强度——材料化过程)。

以上所述工序,除去碳酸钠和硅砂之间的反应为化学反应外,那些变成透明固体玻璃或纤维,以及为了适应某种使用目的而须给予体系某种物性和强度所进行的种种操作或加工,都属于材料化过程。由含有不纯物质的硅砂( $\text{SiO}_2$ )这种天然原料制造人工材料单晶硅,首先通过硅砂变成高纯度硅粉,这种工艺称为化学工艺,也是一种化学过程。化学过程或化学反应是物质在分子水平上相互转化的一种过程。接着制得高纯度的单晶硅,最后得到产品硅片,这个过程称为材料化过程,属于材料工艺过程。

材料过程所使用的方法种类繁多,应采用哪种方法,在一定程度上取决于产品所要求的形态。也就是说把由化学过程制得的高纯度的粉体,按其使用目标的不同,制成一定的形态:单晶、非晶态(玻璃)、多晶体等;而且还要根据需要,制成薄膜,纤维状物、致密或多孔等多种形态。这些过程都称为材料过程。

新型材料之所以能作为功能材料或结构材料而加以广泛利用,是与在材料工艺过程中进行大型培养出高纯度单晶体或在加

压烧结技术方面的进步有十分密切的关系。人们巧妙地利用材料过程,对即便是化学组成相同的物质也可以制得用途完全不同的新型材料。材料过程中所使用的方法,除了传统的已广泛使用的固相高温烧结的陶瓷工艺和热压工艺、提拉、坩埚下降、水热、区熔或在熔盐中培养单晶生长方法,蒸发和溅射等制膜方法以外,根据新材料发展的需要,又发展了各种合成的新技术。如为了制备薄膜,发展了外延技术,金属有机化学蒸气沉积,LB膜和急冷高转速制备非晶态薄膜等,还有利用离子注入法进行掺杂;利用溶胶-凝胶法和辉光放电法制备超细粉末;利用固态电解法制备高纯度稀土金属;利用极端条件进行合成的技术(超高压、超低真空、超高温、超低温、失重、高能粒子轰击、爆炸冲击与强辐照等)。近年来,利用分子束外延等微观加工技术制备的超晶格,正揭开展发展第三代半导体材料的序幕。

当今人类正面临一场新的技术革命,需要愈来愈多品种各异和性能独特的材料。现代社会对新一代材料的要求大致有以下几点:(a)结构与功能相结合。既要求材料能作为结构材料使用,又能具有特定的功能或多种功能,最近的梯度功能材料的发展就是一个明显的例子;(b)智能型。要求材料本身具有感知、自我调节和反馈的能力,具有敏感和驱动的双重功能,就如同模仿生命体系的作用一样;(c)少污染。为了人类的健康,要求材料的制作和废弃的过程中尽可能减少对环境产生污染;(d)可再生性。一方面可保护和充分利用自然的资源,另一方面又不为地球积存太多的废料;(e)节约能源。要求制作时能耗尽可能少,同时又能利用或开辟新的能源;(f)长寿命。要求材料能少维修或不维修。这些基本要求构成了新一代材料发展的总趋势。

## 第二章 材料化学的理论基础

当前化学学科的发展在广度方面有一个明显的特点是向材料科学延伸并与之相结合,其交叉学科“固体化学”应运而生。固体化学和固体物理以及材料工程学共同形成了现代固体科学和技术,共同担负着解决新材料的科学技术问题。现代技术发展所需要的各种材料的研制包括设计、合成、改性、成型和检测,都需要固体化学为之提供理论和方法。固体化学构成了材料化学的学科前沿和理论基础。固体化学所涉及的学科内容与传统化学知识有相当大的差异,以至于一些学者把固体化学视为物理学科中的一个分支学科。

### 2.1 固体——晶体和非晶体

#### 2.1.1 固体性和流动性

为了进一步理解固体这个术语的意义,我们不妨设想一个熟知的实验。大量孤立的原子集合,它们从彼此相距无穷远而逐渐相互聚集,直至到达固体的实际原子间间距为止。与这个设想过程最紧密对应的实际实验是包括冷却物质的蒸汽直到凝结成液态,然后进一步逐渐冷却该液体直至它固化为止。对于一定量的物质,这种实验的结果可以表示为体积对温度的  $V-T$  曲线,如在图 2-1 中简示的那样。

图 2-1 应该从右向左看,因为在降温实验过程中,开始的时间在右面。在  $V-T$  曲线上一个明显的折断或弯曲标志着随温度的下降发生了相变。在沸腾温度  $T_b$ ,首先产生气相(它的体积仅由实验的封闭容器的大小所限定)凝结成液相(体积完全确定,但是形状则由容器决定)。接着,继续冷却使液体的体积以连续的

方式减小,  $V-T$  曲线的斜率等于液体体积的热膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 。最后, 当温度足够低时, 发生液体到固体的转变。然后, 固体一直保持到  $T=0\text{K}$ , 固体的  $V-T$  曲线斜率小为固体的特征, 对应低的热膨胀系数  $\alpha$ 。

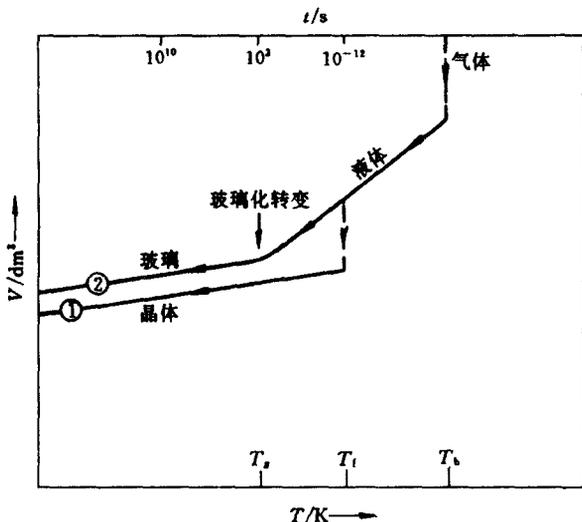


图 2-1 原子的集体凝聚成固态的两种普通的冷却途径  
 路径①是到达晶态的途径; 路径②是到达非晶态的快速途径

液体可以用两种方式固化:

(1)不连续地到晶态固体;(2)连续地到非晶态固体。

在图 2-1 中, 用①和②相应地标明从这两种完全不同的固化路径得到的两种固体。路径①发生在凝固点(或熔点)温度  $T_f$ , 液体到晶体的转变可由晶态固体的体积突然收缩, 由  $V-T$  曲线上的不连续来表明, 在足够低的冷却速率下进行降温过程中, 这是经常出现的到达固态的途径。但是在足够高的冷却速率下, 发现大多数物质改变它们的行为, 而遵循②到达固相。在经过  $T_f$  时没

有发生相变,而且液相一直保持到较低的温度  $T_g$ ,在这时发生了第二种固化的情况。这种液体到非晶态的转变发生在非晶态转变温度  $T_g$  附近一个狭窄的温度区间内,这时不发生体积不连续性的变化,而以  $V-T$  曲线变弯曲来获得较小的斜率,这样小的斜率也是表明固体具有低的热膨胀系数这种特征。

晶体和非晶体都是真实的固体,而且都具有固态的基本属性。

晶体和非晶体中的原子都处在完全确定的平衡位置附近,并围绕平衡位置作振动,而气体和液体中的原子可以自由地作长距离的不停的平移运动。在宏观上,这正好表明晶体和非晶体具有的固体性与气体和液体具有的流动性之间的区别。固体组成稳固的结构,它们不能流动,并有确定的形状。固体的体积也像它的形状一样具有不变性。具有弹性硬度来反抗切应力是固体中普遍存在的性质,固体材料诸多的应用,显然是由于依赖于这种性能,例如刚性和强度等等。

肉眼看到的固体是连续刚体,实际上固体是由分立的原子所组成。固体是一个很复杂的客体,每一立方米中包含有  $10^{29}$  个原子和更多的电子,而且它们之间的相互作用相当强烈。

固体的宏观性质就是如此大量的粒子之间的相互作用和集体运动的总表现。固体中原子、电子的相互作用集中反映在化学键上。试以固体的硬度、解理性及熔点为例,来讨论它们间的关联。物体抵抗外来的机械作用,特别是刻划作用的程度称为硬度。各向异性的材料如石墨或辉铜矿常常是硬度低而熔点高,这似乎违背了硬度与晶格能之间的正比关系,其原因在于像硬度和解理性这样一些力学性质是取决于物质中存在的化学键中的最弱的那部分键;而固体的熔点和化学反应性则取决于化学键中的最强的键。

值得着重指出的是,无论是从固体的宏观特性还是从微观结构的描述来看,晶体不是固体的唯一的类别。非晶态固体是固体的另一个十分重要的成员。

晶体和非晶体是按固体材料组成的原子排列的不同而划分

的。非晶体和晶体相比最主要的区别在于,非晶体的结构具有长程无序、短程有序的特点,并且非晶体所属的状态属于热力学的亚稳态。在晶体中,原子的平衡位置形成一个平移的周期阵列,这种原子的位置显示出长程序。在非晶体中没有长程序,原子平衡位置的阵列是极其无序的。非晶体中每个原子的近邻原子的排列也具有一定的规律,呈现出一定的几何特征。例如,在许多非晶体中,仍然较好地保留着相应晶体中所存在的近邻配位情况,形成具有确定配位数和一定结构的单元。在非晶态锗中保留着晶态锗四面体结构单元,这里包括了配位数、原子间距、键长和键角等。但在非晶态材料中的这种短程有序的结构单元,或多或少都有某种程度的变形。例如,非晶硅中四面体键长的变化约为5%,键角的变化约为 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 。正是由于大量的这种具有某种程度变形的短程有序的结构单元的无序堆积,组成了非晶态材料的整体。因此,非晶态材料结构的主要特征是长程无序而短程有序。非晶体与晶体同样具有高度的短程有序,这是由于像在晶体中那样,由化学键共同维持固体的结果。

### 2.1.2 晶体的宏观特征

晶体的宏观特征概括起来有下列四点:

#### 1. 规则的几何外形

晶体具有规则的几何外形,这是人们所熟知的。所有晶体均具有自发地形成封闭的几何多面体外形能力的性质。规则的几何多面体外形表明晶体内部结构是规则的。当然晶体的外形由于受到外界条件的影响,同一晶体物质的各种不同样品的外形可能不完全一样,因而晶体的外形不是晶体品种的特征因素。在不同的生长条件下,同一种晶体的结晶形貌亦有所不同。晶体的结晶形貌除了与晶体结构有关之外,晶体生长时的物理及化学条件对结晶形貌也有一定影响。

#### 2. 晶面角守恒

在适当条件下,晶体能自发地发展成为一个凸多面体形的单

晶体,围成这样一个多面体的面称为晶面。实验测定表明,同一晶体物质的各种不同样品中,相对应的各晶面之间的夹角保持恒定,例如图 2-2 所示,石英晶体的不同样品中  $a, c$  晶面间夹角总是  $113^{\circ}08'$ ,  $b, c$  晶面夹角总是  $120^{\circ}00'$ ,所以晶面角才是晶体外形的特征因素。这个普遍的规律被概括为晶面角守恒定律:属于同一晶种的晶体,两个对应晶面间的夹角恒定不变。晶面角守恒表明同一种晶体,其内部结构的规则性是相同的。

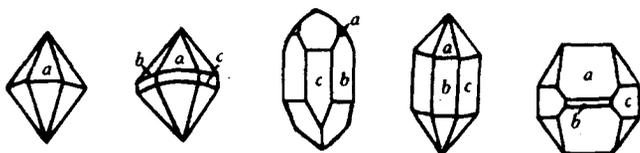


图 2-2 石英晶体的若干外形图

因为晶面的相对大小和形状都是不重要的,重要的是晶面的相对方位,所以可以用晶面法线的取向来表征晶面的方位,而以法线之间的夹角来表征晶面之间的夹角。

### 3. 有固定的熔点

晶体和非晶体的宏观性质有很大的不同,最明显的一个区别是,在固体熔化过程中,晶体有固定的熔点,而非晶体则没有。非晶体的熔化过程是随着温度的升高而逐渐完成的,如图 2-3 所示。

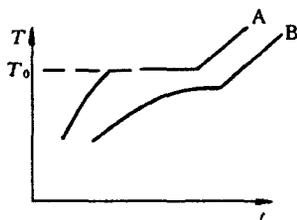


图 2-3 熔解时温度随时间的变化曲线  
A—晶体; B—非晶体

为什么晶体当温度达到熔点时,继续加热温度不升高而等到全部熔化后才升高呢?这是因为熔化的过程就是晶体长程序解体的过程,破坏长程序所需的能量就是平常说的溶解热,所以晶体具有一定的熔点,表明晶体内部结构的规则性是长程序的。

#### 4. 物理性质的各向异性

晶体和非晶体的宏观性质对比的另一个明显区别是,晶体是各向异性的,非晶体是各向同性的。所谓各向异性,是指同一晶体在不同方向上具有不同的性质。例如,云母和方解石,它们都具有完好的解理性,受力后都是沿着一定方向裂开。晶体的各向异性表明晶体内部结构的规则性在不同方向上是不一样的。

晶体的这些宏观特征表明晶体中原子、分子(通称作微粒)是按一定方式重复排列的。这种性质称为晶体结构的周期性,这是晶体最基本的特征。

#### 2.1.3 非晶态与晶态间的转化

给定组分的非晶态比相应的晶态有更高的能量。也就是说,在熔点以下晶态总是取吉布斯自由能为小的状态;而非晶态吉布斯自由能总是比晶态的吉布斯自由能高。非晶态是一种亚稳状态,所以非晶态固体总有向晶态转化的趋势,即非晶态固体在一定温度下会自发地结晶,转化到稳定性更高的晶体状态。但当温度不够高时,非晶态中的原子(离子)的运动幅度较小,同时结晶化所必不可少的晶核的形成和生长都比较困难,因此非晶态向晶态的转化就不易发生。

非晶态向晶态的转化,往往不是直接转变成稳定性高的晶态,而是要经过一些中间步骤。处在吉布斯自由能较高的非晶态转变到吉布斯自由能最小的晶态,需克服一定的势垒。转变过程也可能分作几步进行,中间经过某些过渡的亚稳态。从非晶态向晶态的转变带有突变的特征,一般过程中伴随有幅度不大的体积变化;同时象液体结晶一样,会释放出热能。因此,非晶态向晶态转化是一个很复杂的过程。

虽然,相对于处在能量最低的热力学平衡态的结晶相来说,非晶态材料是处于亚稳态。但经验告诉我们,晶状基态从动力学上来讲往往是难以达到的,所以实际上非晶态一旦形成就能够保持无限长的时间。这种情况类似于结晶的金刚石,它处于亚稳相。碳原子结合的最低能量形态不是金刚石,而是石墨。在通常温度和压力下,石墨是稳定的热力学相。尽管金刚石处于亚稳状态,金刚石实际上是永存的,即金刚石将无限期地继续存在。

而关于晶态向非晶态转化,已为工艺技术向人们提供直接从固态晶体制备非晶态固体的方法。很早以前人们就注意到材料表面的研磨和破碎过程中机械能量引起晶体材料的非晶化作用;冲击波对于晶体材料的非晶化作用则更强。自然界中强烈的机械冲击作用,使晶体非晶化的现象亦引起人们的注意。在小块陨石坠落造成的陨石坑里、在阿波罗飞船和登月自动车带回的月球岩石样品中,都发现有非晶化的痕迹。这些现象的机理尚不清楚,但毫无疑问,机械能的作用会引起晶体的晶格中大量缺陷形成,当缺陷的数量超过一定限度时,晶体的长程有序性就会消失。

## 2.2 晶体材料的微观结构

### 2.2.1 空间点阵

晶体内的原子、离子、分子在三维空间作规则排列,这个规则本身指的是相同的部分具有直线周期平移的特点。为了概括晶体结构的周期性,人们提出了空间点阵学说。

空间点阵学说认为,一个理想晶体是由全同的称作基元的结构单元在空间无限重复而构成。基元可以是原子、离子、分子,晶体中的所有基元是等同的,即它们的组成、位形和取向都是相同的。因此,晶体的内部结构可抽

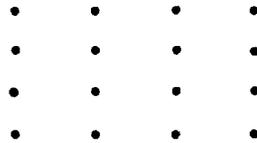


图 2-4 点阵

象为由一些相同的几何点在空间作周期性的无限分布,几何点代表基元的某个相同位置,点的总体就称作空间点阵,简称点阵,如图2-4所示。

为了描述晶体中微粒的空间排列,我们就引入了空间点阵的概念。空间点阵是实际晶体结构的数学抽象,是一种空间几何构图。它突出了晶体结构中微粒排列的周期性这一基本特点。因此,在谈及晶体结构时是离不开它的。但只有点阵而无构成晶体的物理实体——微粒,则不会成为晶体。在讨论晶体时二者缺一不可,显然可得到如下的逻辑关系:

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

此处的基元就是构成晶体中原子、离子、分子或原子基团。图2-5中(a)表示含有两个原子的基元,(b)中黑点组成点阵。每个黑点(称作阵点)上安置上具体的基元,就得到了晶体结构。

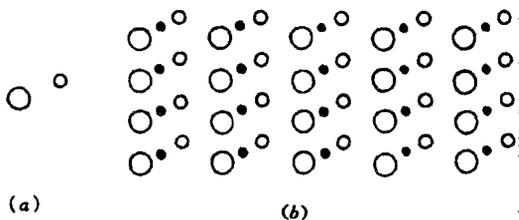


图 2-5 点阵图

点阵是一种数学抽象,用来概括晶体结构的周期性。整个晶体结构可看作由代表基元的点沿空间三个不同的方向,按一定的距离周期性地平移而构成。因此空间点阵是由点阵矢量  $R$  联系的诸点列阵。

$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (2-1)$$

式中,  $a_1, a_2, a_3$  是代表三个方向上的点阵基矢[量]或晶格基矢

[量], 其中  $n_1, n_2, n_3$  是一组整数。

从前面的讨论我们知道, 点阵概括了理想晶体的结构上的周期性, 而这样的理想晶体实际上并不存在。只有在绝对零度下, 在忽略了表面原子和体内原子的差别和忽略了体内原子在排列时具有少量的不规则性时, 理想晶体才是实际晶体的较好的近似。

### 2.2.2 晶向、晶面和它们的标志

空间点阵的阵点可以看成分列在一系列相互平行的直线系上, 这些直线系称为晶列。

图 2-6 用实线和虚线表示出两个不同的晶列。由此可见, 同一个点阵可以形成方向不同的晶列。每一个晶列定义了一个方向, 称为晶向。如果从一个阵点沿晶向到最近的阵点的位移矢量如下:

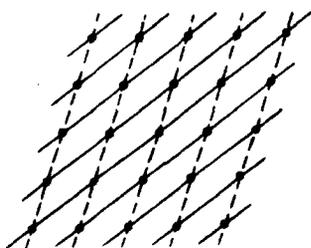


图 2-6 晶列

$$l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$$

则晶向就可用  $l_1, l_2, l_3$  来标志, 写成  $[l_1 l_2 l_3]$ 。

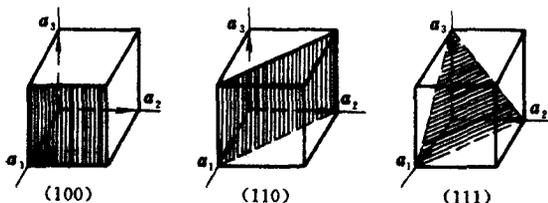


图 2-7 晶面示意图

空间点阵的阵点还可以从各个方向被划分成许多组平行且等距的平面点阵。这些平面点阵所处的平面称为晶面, 如图 2-7 所示。晶面具有以下两个特点:

(1)晶面族一经划定,所有阵点全部包含在晶面族中而无遗漏;(2)一族晶面平行且两两等距,这是空间点阵周期性的必然结果。

具体讨论晶体问题时,常常要谈到某些具体晶面,因此,需要有一定的办法标志不同的晶面,常用的是所谓密勒指数。密勒指数可以这样来确定:设想选一个点为原点,并作出沿  $a_1, a_2, a_3$  的轴线。注意,所有阵点都在晶面系上,所以必然有一晶面通过原点,其他晶面既然相互等距,将均匀切割各轴。如果我们从原点顺序地考查一个个面切割第一轴的情况,显然必将遇到一个面切割在  $+a_1$  或  $-a_1$ ,因为在  $\pm a_1$  存在着阵点。假使这是从原点算起的第  $h_1$  个面,那末晶面系的第一个面的截距必然是  $\pm a_1$  的分数,可以写成下式:

$$a_1/h_1$$

$h_1$  为正或负的整数。同样可以论证第一个面在其他两个轴上的截距将为下式:

$$a_2/h_2 \text{ 和 } a_3/h_3$$

其中  $h_2, h_3$  是整数,平常就是用  $(h_1, h_2, h_3)$  来标记这个晶面系,称为密勒指数。 $|h_1|, |h_2|, |h_3|$  实际表明等距的晶面,分别把基矢  $a_1$  (或  $-a_1$ ),  $a_2$  (或  $-a_2$ ),  $a_3$  (或  $-a_3$ ) 分割成多少个等份。它们也是以  $|a_1|, |a_2|, |a_3|$  为各轴的长度单位所求得晶面截距的倒数。如果晶面系和某一个轴平行,截距将为  $\infty$ , 所以相应的密勒指数将为零。在图 2-8 中给出了简单立方晶格的几个晶面的密勒指数。

计算表明,密勒指数小的晶面系,其晶面有较大的间距,这样的晶面也是原子比较密集的晶面(因单位体积中原子数目是一定的,晶面越稀疏,每个晶面上的原子必定更多)。常见的晶面正是这样的晶面。

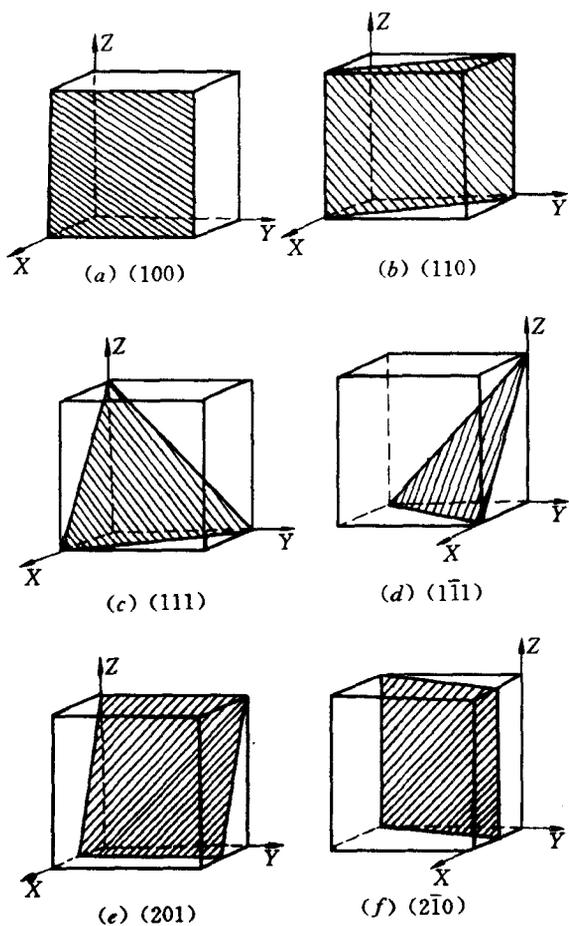


图 2-8 立方晶格的几个晶面示意图

我们知道,密勒指数原来是从密勒(W. H. Miller)研究宏观晶体的表面的规律性中发展出来的。宏观晶体外形的规则性是由于一种晶体的外表面总是由某些具有特定方位的平面形成的。密勒发现,如果选三个面的交线为轴,并用另一个面在它们上面的截距

$a_1, a_2, a_3$  做为沿各轴的长度单位, 则任意其他的面在轴上的截距的倒数成简单整数比例, 这称为有理指数定律。从以上的讨论看出, 他的这个发现反映了晶体原子排列的周期性, 同时也表明重要的实际晶体表面主要是由原子密集、间距较大的晶面所构成的。

### 2.2.3 点群和空间群

晶体的普遍特征是匀质、具有多面体外形和物理性能上的各向异性, 而又异向同性的性质。这些性质反映着结晶体具有对称性的本质。晶体的宏观对称性是晶体内部结构对称性的必然表现, 因此研究晶体的宏观对称性首先要讨论晶体结构的对称性。

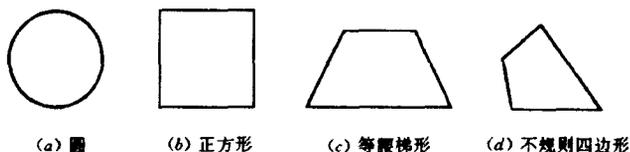


图 2-9 几种几何图形

对称性, 特别是几何形状的对称性, 是一类很直观的性质。例如, 图 2-9 中所示的 (a) 圆形、(b) 正方形、(c) 等腰梯形和 (d) 不规则的四边形等, 就有明显的不同程度的对称。但是怎样用一种系统的方法才能科学地、具体地来概括和区别所有这些不同情况的对称性呢? 我们可以结合图 2-9 的具体例子来分析这个问题。

首先, 它们不同程度的对称性, 可以从图形的旋转中来分析。显然, 圆形对任何绕中心旋转都是不变的; 正方形则只有在旋转  $\frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$  的情况下才会与自身重合, 结果没有改变; 而等腰梯形和不规则的四边形则在任何旋转下都不能保持自身不变。

上面分析表明, 考察图形在旋转中的变化, 可以具体的显示出 (a), (b), (c) 之间不同程度的对称, 但是, 还不足以区别 (c) 和 (d) 之间的差别。为了进一步能显示出这样的区别, 可以考察图

形按一条直线作左右反射后发生怎样的变化。显然,圆形对任意的直径作反射都不改变,正方形则只有对于对边中心的联线以及对角线作反射时才能保持不变,等腰梯形只有对两底中心的联线反射时不改变,不规则的四边形则不存在任何左右对称的联线。

以上分析所用的方法,概括起来说,就是考察在一定几何变换之下物体的不变性。所以,概括宏观对称性的系统方法正是考查物体在几何变换(旋转和反射)下的不变性。如果一个物体在某一变换下不变,我们就称这个变换为物体的一个对称操作。为了说明一个物体的对称性,就归结为列举它的全部对称操作。显然,一个物体的对称操作越多,就表明它的对称性越高。有时,为了简便,不去列举所有对称操作,而是描述它所具有的对称元素。对称元素是对称操作所依赖的几何要素,如点、线、面等称作对称元素。注意,不要把对称元素与对称操作相混淆。

晶体的宏观对称性是在晶体原子的周期排列基础上产生的,因此宏观对称所能有的对称操作是受到严格限制的。有哪些对称元素呢?转轴、镜面、反演中心是三种最基本的对称元素。将它们进行组合,可以构成新的复合对称元素,亦即相应的对称操作可以相继使用来构成新的复合对称操作。但是仔细地考察表明,真正独立的基本对称操作包括复合对称操作一共只有八种,下面我们将以晶体为对象来考察这个问题。

**$n$  度旋转轴** 一个晶体如果绕一轴旋转  $\frac{2\pi}{n}$  角度后能回复原状,则称这个轴为  $n$  度旋转轴,称此晶体具有  $n$  度旋转轴, $n$  度旋转轴以  $n$  或  $C_n$  为标志。由于晶格的周期性,转动操作不能是任意的, $n$  只能有 1,2,3,4,6。相应的旋转角度为: $2\pi/1, 2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4, 2\pi/6$ 。晶体中对称轴的轴次  $n$  不可以有任意多重,而是仅限于  $n=1, 2, 3, 4, 6$ ,这一原理称为晶体的对称性定律。关于这一定律,一般可采用三角函数的方法予以证明。

**$n$  度旋转-反演轴** 若晶体绕某一固定轴旋转  $\frac{2\pi}{n}$  角度后,再

经过中心反演(即  $X \rightarrow -X, Y \rightarrow -Y, Z \rightarrow -Z$ )回复到原状,则称此轴为  $n$  度旋转-反演轴,称此晶体具有  $n$  度旋转-反演轴。显然,晶体的旋转-反演轴也只有 1,2,3,4,6 度,用  $\bar{n}$  标志,或以  $S_n$  标志。

考虑到下列情况:

$\bar{1} = i$ ,  $i$  叫对称心,即中心反演操作,如图 2-10 所示。

$\bar{2} = m$ ,  $m$  是垂直于旋转轴的对称面,如图 2-11 所示。

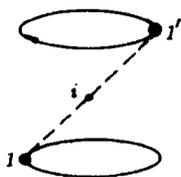


图 2-10 中心反演

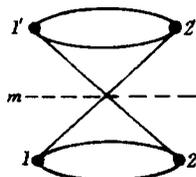
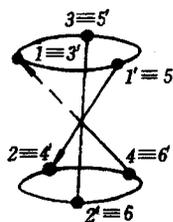
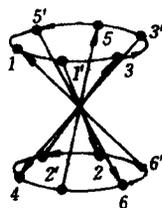


图 2-11  $\bar{2}$  的对称性

$\bar{3} = 3 + i$ , 它的对称性和 3 度转轴加上对称中心  $i$  的总效果一样,如图 2-12 所示。



2-12  $\bar{3}$  的对称性



2-13  $\bar{6}$  的对称性

$\bar{6} = 3 + m$ , 它的对称性和 3 度转轴加上垂直于转轴的对称面的效果一样,如图 2-13 所示。

但  $\bar{4} \neq 4 + i$ , 以图 2-14 来说明,将物体旋转  $\frac{2\pi}{4}$  角度后,空间对角线上的原子并不同自身重合,只有再将四面体上下倒翻一下,

就重合起来。表明  $\bar{4}$  是旋转  $\frac{2\pi}{4}$  角度后,再经中心反演两个操作联合起来的独立对称元素。

对称性为  $\bar{4}$  的轴必有和它重合的 2 度转轴;而只有对称性  $\bar{4}$  的晶体可能具有也可能不具有对称心。

综上所述,晶体的宏观对称性中有以下八种基本的对称元素,即

1, 2, 3, 4, 6,  $i$ ,  $m$ ,  $\bar{4}$  共八种。

由以上八种基本对称元素组合成的对称操作群,一般称为点群。这里关于点群说明两点:

点群是在操作中至少有一点保持不动的对称操作群。旋转、中心反演和对称面都是点对称操作。

由于晶格周期性的限制,对称元素组合成群受到很严格的限制。因而点群数目有限,八种基本对称元素的组合只能得到 32 种点群。这就是说,晶体的宏观对称性只有 32 种不同类型,分别由 32 个点群来描述。下表列出了 32 种点群分布在 7 个晶系的情况,其中写出每个点群所包含的对称元素种类,以及对称操作数目。

表 2-1 32 种点群符号及其对称元素

晶系	熊夫利符号	国际符号	对称元素种类	对称操作数
三斜	$C_1$	1	$E$	1
	$C_1(S_2)$	$\bar{1}$	$E, i$	2
单斜	$C_2$	2	$E, C_2$	2
	$C_{1h}$	$m$	$E, \sigma_h$	2
	$C_{2h}$	$2/m$	$E, C_2, i, \sigma_h$	4

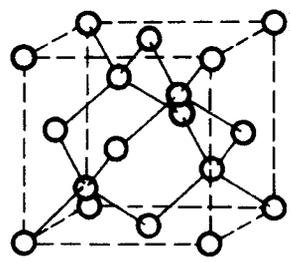


图 2-14 金刚石的对称元素  $\bar{4}$

续表

晶系	熊夫利符号	国际符号	对称元素种类	对称操作数
正交	$D_2$	222	$E, C_2$	4
	$C_{2v}$	$mm2$	$E, C_2, \sigma_v$	4
	$D_{2h}$	$mmm$	$E, C_2, i, \sigma_h, \sigma_v$	8
四方	$C_4$	4	$E, C_4, C_2$	4
	$S_4$	$\bar{4}$	$E, S_4, C_2$	4
	$C_{4h}$	$4/m$	$E, C_2, C_4, i, S_4, \sigma_h$	8
	$D_4$	422	$E, C_2, C_4$	8
	$C_{4v}$	$4mm$	$E, C_2, C_4, \sigma_v, \sigma_d$	8
	$D_{2d}$	$\bar{4}2m$	$E, C_2, \sigma_d, S_4$	8
	$D_{4h}$	$4/mmm$	$E, C_2, C_4, i, S_4, \sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$	16
三角	$C_3$	3	$E, C_3$	3
	$S_6(C_{3i})$	$\bar{3}$	$E, C_3, i, S_6$	6
	$D_3$	32	$E, C_3, C_2$	6
	$C_{3v}$	$3m$	$E, C_3, \sigma_v$	6
	$D_{3d}$	$\bar{3}m$	$E, C_2, C_{3i}, S_6, \sigma_v$	12
六角	$C_6$	6	$E, C_2, C_3, C_6$	6
	$C_{3h}$	$\bar{6}$	$E, C_3, S_3, \sigma_h$	6
	$C_{6h}$	$6m$	$E, C_2, C_3, C_6, i, S_3, S_6, \sigma_h$	12
	$D_6$	622	$E, C_2, C_3, C_6$	12
	$C_{6v}$	$6mm$	$E, C_2, C_3, C_6, \sigma_v, \sigma_d$	12
	$D_{3h}$	$\bar{6}m2$	$E, C_2, C_3, S_3, \sigma_v, \sigma_h$	12
	$D_{6h}$	$6/mmm$	$E, C_2, C_3, C_6, i, S_3, S_6, \sigma_h, \sigma_d$	24
立方	$T$	23	$E, C_2, C_3$	12
	$T_h$	$m\bar{3}$	$E, C_2, C_3, i, S_6, \sigma_h$	24
	$O$	432	$E, C_2, C_3, C_4$	24
	$T_d$	$\bar{4}3m$	$E, C_2, C_3, S_4, \sigma_d$	24
	$O_h$	$m\bar{3}m$	$E, C_2, C_3, C_4, i, S_4, S_6, \sigma_h, \sigma_d$	48

表内符号含义： $C_n, n=1,2,3,4,6$ , 为  $n$  度转轴,  $E$  即  $C_1, S_n, n=1,2,3,4,6$ , 为  $n$  度转动-反演轴,

$m$  或  $\sigma$ : 对称镜面

$i$ : 对称中心, 即反演中心

$D_n$ : 一个  $n$  度转轴加上  $n$  个与这转轴垂直的 2 度转轴

$T$ : 4 个 3 度轴和 3 个 2 度轴

$O$ : 3 个互为正交的 4 度轴, 4 个 3 度轴, 6 个 2 度轴

$nm$ :  $n=1,2,3,4,6$  为  $n$  度转轴同时具平行于此轴的镜面

$n/m$ :  $n=1,2,3,4,6$  为  $n$  度转轴同时具垂直于此轴的镜面

下脚标  $h$ : 同时还具有垂直于转轴的镜面对称元素,

$v$ : 同时还具有平行于转轴的镜面对称元素,

$d$ : 同时还具有既平行于主转轴又平分两个 2 度轴夹角的镜面对称元素。

使晶体复原的全部旋转, 与平移对称操作的组合构成空间群。

在点群的讨论中没有包含有关平移对称性的操作, 所以点群只是反映了晶体的宏观对称性。如果加上平移的对称操作以及转动与平移结合构成的对称操作, 就可以充分反映晶体的全部对称性。因此, 全面分析晶格的对称性, 必须考虑到平移对称操作。考虑平移后增加的两类操作:

**$n$  度螺旋轴** 它表示绕轴每旋转  $2\pi/n$  角度后, 再沿该轴的方向平移  $T/n$  的  $l$  倍 ( $T$  为沿轴方向上的周期矢量,  $l$  为小于  $n$  的整数), 则晶体中的原子和相同的原子重合, 金刚石结构中, 取原胞上下底面心到该面一个棱的垂线的中点, 联接这两个中点的直线就是 4 度螺旋轴, 如图 2-15 所示。晶体只有 1, 2, 3, 4, 6 度螺旋轴。

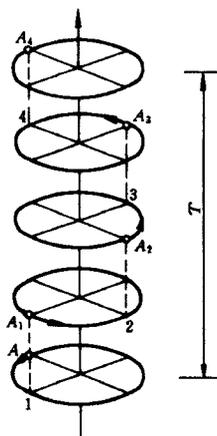


图 2-15 4 度螺旋轴示意图

**滑移反映面** 它表示经过该面的镜象操作后, 再沿平行于该面的某个方向平移  $T/n$  的距离 ( $T$  是该方

向上的周期矢量),则晶体中的原子和相同的原子重合。氯化钠结构中就有这样的滑移反映面,如图 2-16 所示。

晶体的全部对称性群称为空间群。空间群的元素是点群操作和平移操作的组合,已知共有 230 个晶体空间群。也就是说,所有晶体结构,就其对称性而言,共有 230 种类型,每一类由一个空间群来描述。这种对称类型的对称操作组合,通常称为一个对称群。因为每个许可对称型的对称操作组合包含的所有对称操作元都要求满足构成一个群的条件。一个元组合  $[A, B, C, D, \dots]$  构成一个群的条件是:

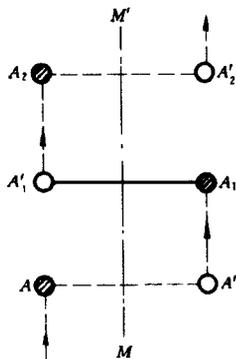


图 2-16 滑移反映面示意图

### 1. 群元的闭性

群中任意两元按规定的组合规律组合的结果必须成为群中的另一元,表示形式:

$$A \cdot B = C$$

### 2. 群元要求满足结合规律:

$$A \cdot (B \cdot C) = (A \cdot B) \cdot C$$

### 3. 存在一个恒等元 $E$ :

$$A \cdot E = E \cdot A = A$$

### 4. 群中任一元必存在一“反”元:

$$A \cdot A^{-1} = E, A \text{ 和 } A^{-1} \text{ 互为反元}$$

可以把点群或空间群不太严格地理解为使晶体空间点阵自身重合的一组对称操作的集合,而把点群理解为固定空间点阵中的

一个点所形成的对称群。空间点阵中的阵点,可以看作排列在一系列平行等距的直线族和平面族上。这样,点阵成为网格,称为晶格或格子。因此,点阵也称为布喇菲格子。现在我们按高对称性到低对称性的顺序分析布喇菲格子在上列点群的作用下,其晶格基矢应满足的要求,然后再考虑点群对布喇菲格子的限制。通过这样的分析可得到七个晶系。我们将看到,每一晶系与一套决定布喇菲格子结构的晶胞基矢的选择(包括基矢长度和相互间的夹角)相对应,该图形所具有的对称操作的集合构成该晶系的最高对称性的点群。因此,每一个晶系有一个点群表示它的最高的对称性。七个晶系所对应的,描写它的最高对称性的点群,就是在属于该晶系的点群系统中对称性最高的点群,详见表 2-1。在空间点阵上置放一定的基元便得到一个确定的晶体结构。设想将属于某一晶系的实际晶体的格点上的基元去掉,留下一个点,或者在基元去掉后在格点上放一个球,形成所谓空晶格。它是该晶系中对称性最高的布喇菲格子,其点群对称性即晶系所对应的最高点群对称性。如果在空晶格的格点上放置不同的基元,由于基元的对称性等于或低于圆球的对称性,因而晶系中有可能出现对称性低于空晶格所具有的点群对称性,其结果一个晶系可能出现多种的点群对称性。点群对称性由原来的 7 种增加到 32 种,称为 32 种晶体点群。考虑到平移对称性后,空间群由原来的 14 种增加到 230 种。表 2-2 归纳了七个晶系和晶体结构的点群和空间群。

晶体结构的全部微观对称性是由空间群给出的;任何晶体结构都隶属于 230 种空间群。描述晶体结构时,空间群十分有用,因为它包含了全部的微观对称性。点群给出了对晶体形态和物理性能相当重要的宏观对称性。无机材料很少具有大的单胞,因为与有机分子比较起来,它的化学式简单得多。许多有机晶体的单胞体积约为  $10\text{nm}^3$ ,而蛋白质分子体积还要大,是单胞体积的 10~100 倍,大多数无机单胞的体积是在  $0.01\sim 1\text{nm}^3$  的范围。体积最小的是金属元素,最大的是多型体化合物。碳化硅多型体和六

表 2-2 各晶系中的点群和空间群

晶系	晶类 (晶体点群)	空间群		晶系	晶类 (晶体点群)	空间群		
		个数	累计数			个数	累计数	
三斜系	$C_1$	1	1	三角系	$D_3$	7	155	
	$S_2$	1	2		$C_{3v}$	6	161	
单斜系	$C_2$	3	5		$D_{3d}$	6	167	
	$C_{1h}$	4	9	六角系	$C_6$	6	173	
	$C_{2h}$	6	15		$C_{3h}$	1	174	
正交系	$D_2$	9	24		$C_{6h}$	2	176	
	$C_{2v}$	22	46		$D_6$	6	182	
	$D_{2h}$	28	74		$C_{6v}$	4	186	
四方系	$C_4$	6	80		$D_{3h}$	4	190	
	$S_4$	2	82		$D_{6h}$	4	194	
	$C_{4h}$	6	88		立方系	$T$	5	199
	$D_4$	10	98			$T_h$	7	206
	$D_{4v}$	12	110	$T_d$		6	212	
	$D_{2d}$	12	122	$O$		8	220	
	$D_{4h}$	20	142	$O_h$		10	230	
三角系	$C_3$	4	146					
	$S_6$	2	148					

方铁氧体的单胞轴可长达 150nm。化学式简单的材料趋向于比化学式复杂的材料对称性更高。表 2-3 中证实了这一点,表中引出了结晶材料在七个晶系中分布的百分率,在无机材料结构中 2/3 的对称性高于正交对称性,而有机材料却有 85% 不是这样。

表 2-3 结晶材料在七个晶系中分布的百分率

晶系	分类	无机中的分布/%	有机中的分布/%	蛋白质中的分布/%	合计
三斜		2	6	2	4
单斜		14	49	35	27
正交		18	30	43	23
三角		12	4	6	9
四方		14	6	6	11
六角		11	2	2	7
立方		30	4	5	20

### 2.3 晶体的能带理论

晶体虽由原子组成,晶体中的电子状态不同于孤立原子中的状态。人们对晶体中电子状态的认识经历了一个从经典自由电子论到现代能带理论的发展过程。

晶体的能带理论,是一系列固体特性研究的现代理论基础。这个理论研究在周期场中价电子的运动规律。对于金属来说,电子在周期为  $a$  (假定为一维晶格) 的势场中运动。当电子靠近原子的位置时,势能将显著降低。如果忽略这种势场的变化,粗略地可以认为金属中的电子在一个均匀势场中运动,这就是自由电子模型。应用这个简化了的理论,可以了解一些金属的物理性质,但是由于忽略了场的周期变化,故不能充分阐明金属中电子运动的实际特性,特别是不能推广应用到金属性变弱的晶体材料中去。

把晶体势场的周期性考虑进去,研究电子在不同运动状态的能量分布,可以看到这种能量分布呈现出带状结构。因此关于这方面的理论称为能带理论。应用这个理论基本上可以说明半导体、导体、绝缘体等材料的一系列物理效应的机制和特性。下面我们自由电子的运动谈起。

#### 2.3.1 共有化电子

在固体研究中,金属处在相当特殊的地位,虽然自然界的大部

分固体并不是金属,但是金属态是最基本的物质状态之一。金属为什么容易导电?它又为什么是良好的热导体?这曾经是物理学家极其关心的课题。1897年汤姆逊(J. J. Thomson)首先发现了金属中电子的存在,当时分子论在处理理想气体问题上获得了巨大的成功。特鲁德(P. Drude)在这些工作基础上,为了解释金属的特性,于1900年提出了关于金属的简单模型。他的模型是能够利用微观概念计算实验宏观测量的第一个固体理论模型。

特鲁德模型认为金属的价电子是公有的,这些价电子在金属原子之中处于热运动平衡状态。也可以把这些公有化的电子看成是特殊的电子气,就是这些电子气构成了原子间的键。金属的导电就是由公有电子的迁移所引起的。特鲁德的经典自由电子论认为金属中价电子的运动,除去和金属原子的碰撞外,基本上是自由的,通过碰撞电子和金属原子交换能量,而在一定温度下达到热平衡状态。

在以后的几年中洛伦兹(H. A. Lorentz)对上述模型作了改进。洛伦兹假定电子速度服从麦克斯韦-玻耳兹曼(Maxwell-Boltzman)分布定律。经典的电子论能够解释欧姆定律和反映电导率和热导率之间关系的维德曼-佛兰兹定律,即对于所有的金属在一定温度下热导率 $\kappa$ 和电导率 $\sigma$ 之比是相同的,但解释不了常温下金属电阻率同温度成正比的关系。因为按照经典量子论,电阻起因中与温度有关的唯一因素是电子的热运动速度。而热运动速度与温度的平方根成正比,则得到电阻率与温度的平方根成正比关系,这与实验事实不符。经典电子论特别不能解释电子的比热容问题,因为按照经典电子论,金属中的自由电子和理想气体一样,服从玻耳兹曼的统计规律,每个电子应对固体的比热容有 $3/2k$ 的贡献。但实验事实是大多数金属的比热容满足杜隆-珀替定律,电子的比热容可以忽略,这个实验结果直接动摇了经典自由电子论的根基。

索末菲(A. J. W. Sommerfeld)用量子力学处理自由运动的电

子,并认为电子的速度分布满足费密分布,从而成功地解释了金属电子的比热容问题。从费密分布来看,金属中电子虽然很多,但只有能量处于费密能级附近的电子参与了热激发,从而对比热容有贡献,而参与热激发的电子只占全部金属电子的很小一部分。因而金属电子的比热容与金属离子的比热容相比可以忽略,索末菲理论成功地解释了许多问题。但仍有一些问题它无法解释,最重要的是电子散射机构的问题,按照自由电子模型,散射机构是电子同金属正离子的碰撞,从而导致平均自由程为原子间距的数量级,实际上却大于原子的间距。例如纯铜在4K时,平均自由程为0.3cm,在300K时,为 $3 \times 10^{-6}$ cm,这就表明自由电子模型解决不了电子具有长自由程的问题。

### 2.3.2 能带理论

自由电子理论忽略了金属离子的作用,同时还假定在金属内部存在均匀的势能。实际上,电子是在由金属离子组成的非均匀势场中运动的,因此,自由电子理论的假设和实际情况差别很大,作用于电子的势场在晶体内随原子的重复排列而周期性变化。图2-17是正离子一维阵列势能的图解。如自由电子理论那样,在两个离子之间的空间势能等于零,但在每个金属离子的附近势能具有绝对值较大的负值。

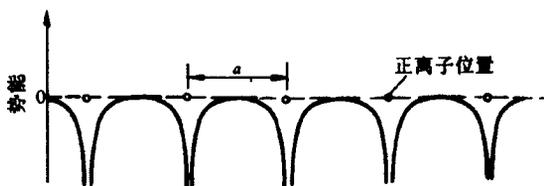


图 2-17 电子沿正离子一维阵列运动时势能的变化

由于 
$$\lambda = h/P = \frac{h}{mv} \quad (2-2)$$

所以 
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{mv}{h}, \quad \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi mv}{h} \quad (2-3)$$

称  $2\pi/\lambda$  为角波数, 用符号  $k$  表示, 若将电子运动的方向考虑进去, 则称  $k$  为波矢。波矢方向即电子运动方向, 波矢的数值为:

$$k = 2\pi/\lambda = \frac{2\pi mv}{h} \quad (2-4)$$

可以建立一个波矢空间 ( $k$  空间) 来表示电子的能量状态。图 2-18 代表三维  $k$  空间, 它由相互垂直的三个代表波矢分量  $k_x, k_y, k_z$  的坐标轴组成, 与在实际空间中平行于  $X, Y, Z$  轴的波运动相对应。一般选  $X, Y, Z$  轴使之与晶体的相应轴平行。例如在立方系中  $k_x,$

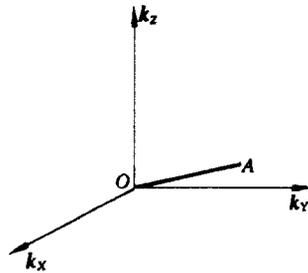


图 2-18  $k$  空间坐标系

$k_y, k_z$  与单位晶胞相应的三条相互垂直的棱的方向平行。

从  $k$  空间的原点  $O$  到  $A$  点的距离代表有关电子态  $k$  值的大小。在自由电子理论中, 费密面是球形的, 可以设想电子在  $k$  空间中也是呈球形分布的。球面代表等能面, 在  $k$  空间中, 等能面上各点的垂直方向即为电子运动的方向, 它们与原点连线的方向相同。周期场中运动的电子, 由于周期排列的金属离子的作用, 这时在  $k$  空间中等能面, 在一般情况下不是球面。电子运动的方向仍与等能面垂直, 但往往与过原点连线方向不一致。自由电子在  $k$  空间中离原点近的点的角波数较低, 对应的能量较低; 离原点远的点的角波数较高, 所对应的能量也较高。

在自由电子理论中, 电子的动能  $E$  和角波数  $k$  有如下的关系:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2m} P^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 \quad (2-5)$$

首先用这个方程式来说明所假设的一维金属的情况,如果金属内部势能是均匀的,则  $E$  和  $k$  的关系将符合上式,其曲线如图 2-19 所示。

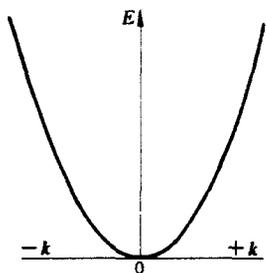


图 2-19 自由电子的  $E-k$  曲线

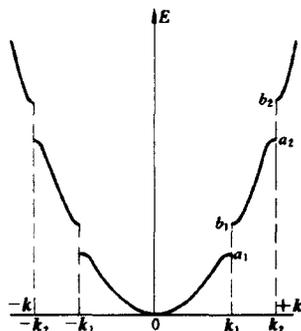


图 2-20 电子在周期场中的  $E-k$  曲线

当有周期为  $a$  的势场存在时,相应的曲线如图 2-20 所示。这里  $a_1, b_1, a_2, b_2, \dots$  代表能隙。在周期场中沿着晶体某一方向运动的电子,如果符合以下的布喇格方程式:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

其中  $\theta$  为布喇格角,  $d$  为晶面间距,  $\lambda$  为波长,则电子将发生反射,因此相应的电子能态将不复存在,可形成能隙。这说明,如果电子的  $k$  值连续增加,在达到相应于  $a_1$  的临界值时,如要过渡到更大角波数的话,能量将突然增加。图 2-20 中曲线的最下面部分和自由电子的曲线相似,所以电子在周期场的一维模型中,其最初电子的行为和自由电子模型是十分相似的。在 高能阶段,曲线上有一系列间断,电子在该阶段的行为就与其在低能阶段很不一样。图 2-20 中曲线的每一部分可以称为一个带,每个带的顶部和底部的曲线具有极值。每个带的底部是抛物线,其顶部是个反向曲

率的抛物线,即 $\frac{d^2E}{dk^2}$ 在带的底部为正值,在带的顶部为负值。

$k$  为何值时,才发生能量曲线分裂呢?从上述分析不难看出,这要求在任一点  $A$  上,由晶格相邻两点  $M$  和  $M'$  发出的反射波具有与相同入射波相同的位相,即要使波程差  $2MM' = 2a =$  波长的整数倍,可写为:

$$2a = n\lambda, \quad n = 1, 2, \dots$$

或 
$$P = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2a} \quad (2-6)$$

采用久期微扰法可以求得:

$$\begin{aligned} E &= V_0 + \frac{1}{2m}P^2 + \Delta E \\ &= V_0 + \frac{1}{2m}\left(\frac{nh}{2a}\right)^2 \pm |V_n| \\ &\quad + \frac{1}{2m}k^2\left(1 \pm \frac{n^2h^2}{4ma^2|V_n|}\right) \end{aligned} \quad (2-7)$$

以及在动量  $P = \pm \frac{nh}{2a}$  处,能量不连续量为:

$$\Delta E = 2|V_n| \quad (2-8)$$

一般地,可以写出能量不连续点所满足的条件如下:

其中 
$$k_n = \frac{n}{2a}, n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2-9)$$

在图 2-20 中的  $E-k$  曲线,当  $n = \pm 1$ ,即  $k$  在  $-\frac{1}{2a}$  到  $+\frac{1}{2a}$  区间,称之为第一布里渊区;其外至  $n = \pm 2$ ,即  $k$  由  $-\frac{1}{a}$  到  $-\frac{1}{2a}$  和由  $\frac{1}{2a}$  到  $\frac{1}{a}$  称为第二布里渊区,...

由上所述,我们可以得到如下结论:

1. 每一个区域中能量是连续的,这种区域称为布里渊区,一

个布里渊区中的  $k$  值,分布在一个连续的带内,此带称为能带。

2. 区和区之间能量是不连续的,这个区域称为禁带,禁带宽度的不同可以用来区分导体和绝缘体。

3. 价电子的运动速度越大,能级  $E$  所属的带,一般来说越宽;势垒越大,则电子自一个结点向另一个结点的过渡越困难。电子的平均速度越小,对应的带越窄。

### 2.3.3 能带理论的应用

上述我们引出能带概念的步骤是先考虑自由电子,然后考虑近似自由电子,如果我们用相反的方法进行推导,也同样可以得出能带的概念。这就是先考虑完全束缚的电子,然后考虑近似束缚的电子。这个方法对于了解自由原子的能级与固体能带间的联系是非常有用的。

设想一个晶体,它的原子排列是规则的,但原子间距较大,原子间没有相互作用。在这种情况下,每个原子的电子都在原子特定的能级上。现在设想把原子间距不断缩小到晶体的正常原子间距,并研究这些特定的能级将如何变化。当属于同一个能级的电子云开始重叠时,该能级就要分裂,分裂后的能级数(量子状态数)与原子数相等。对两个原子来说,只分裂成两个能级,但在一个晶体中,每一个原子能级能分裂成一个准连续的能带。当原子间距进一步减小,以致电子云的重叠范围更为扩大时,能带的宽度也随之增加。能级的分裂和能带的展宽首先由价电子开始的,因为价电子位于原子的最外层,更容易受到外界影响。内层电子的能级只是在原子进一步接近时,才开始分裂。能级分裂的情况示

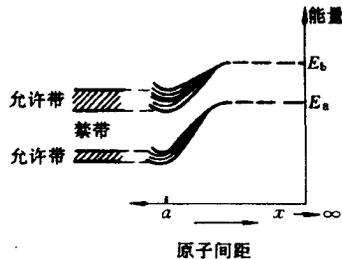


图 2-21 原子间距和原子能级

于图 2-21 中。

硅(Si)原子的外层轨道上,计有  $3s^23p^2$  四个电子,在组成  $sp^3$  杂化轨道时,轨道的能量和 Si—Si 原子间距离的关系如图 2-22

所示,形成了允许带和禁带。

在允许带中上面的带称为导带,在 0K 下,在导带中不存在电子。

下面的带称为满带(或价带),满带被  $3s^23p^2$  四个电子完全填满。

也可以说, $sp^3$  轨道在形成分子轨道时,形成的成键轨道构成了价带,而反键轨道形成了导带,满带和导带之间即为禁带。

在硅(Si)的情况下,禁带宽度约为 1.1eV。属于同族的元素 C(金刚石型)和锗(Ge)虽具有相同的能带结构,但能带宽度都不一样。

因此,将原子聚集到一起形成固体时,其结果是不连续的孤立能级分裂成一系列的子能级,这些子能级离得如此之近,以致我们可以将这些能级称为能带。基态价电子能级分裂形成的能带叫作价带。稍高于自由原子价电子能级的能带叫作导带,并且与自由原子的激发态一样,在任何指定时刻可以被占据也可以不被占据。某一能带中总能级数,应该是各原子中的能级数  $M$  乘以固体中的原子总数(即  $MN$ )。能带内的平均能级间隔可以估计如下:容易证明,1kg 的晶体中含有大约  $10^{26}$  个原子,通常的能带宽为 1.0eV。由此可见,在 1.0eV 的范围内分布着  $M \times 10^{26}$  个能级,所以其能级间隔小于  $10^{-26}$ eV。虽然能带内的能级是不连续的,但能级的间隔很小,以致于作为一级近似可以认为能带是连续的。于是出现一个问题,即电子是怎样填满能带内的能级中去的。对

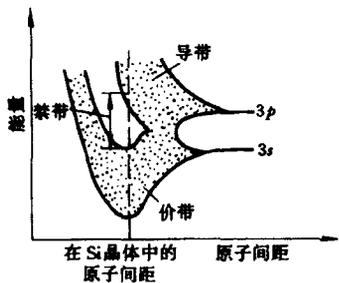


图 2-22 Si 的允许带和禁带(Si 的四个价电子正好填满价带)

于图 2-21 中。

因此,将原子聚集到一起形成固体时,其结果是不连续的孤立能级分裂成一系列的子能级,这些子能级离得如此之近,以致我们可以将这些能级称为能带。基态价电子能级分裂形成的能带叫作价带。稍高于自由原子价电子能级的能带叫作导带,并且与自由原子的激发态一样,在任何指定时刻可以被占据也可以不被占据。某一能带中总能级数,应该是各原子中的能级数  $M$  乘以固体中的原子总数(即  $MN$ )。能带内的平均能级间隔可以估计如下:容易证明,1kg 的晶体中含有大约  $10^{26}$  个原子,通常的能带宽为 1.0eV。由此可见,在 1.0eV 的范围内分布着  $M \times 10^{26}$  个能级,所以其能级间隔小于  $10^{-26}$ eV。虽然能带内的能级是不连续的,但能级的间隔很小,以致于作为一级近似可以认为能带是连续的。于是出现一个问题,即电子是怎样填满能带内的能级中去的。对

于孤立的原子,泡利原理是适用的。在能带中,能态不再是重叠的,而是不连续的,互相离散的能级。一个电子可能被分配到其中任一能级,但首先填入最低的能级,然后是次低能级,一直到全部可得到的电子都进入能级为止。可见在能带内,泡利原理仍然得到遵守。

能带中的所有可利用能级并不一定都被填满,人们把填充能级和未填充能级的交界面所处的能级叫作费密能级。这就是说,在0K时,费密能级以下的所有电子状态都被占据。这样,费密能级就与部分填充能带顶部的被占据能级一致。由于,当温度升高时,电子跃迁最有可能发生在最高的被占据能级的附近,即费密能级附近。于是费密能级充当了一个参考能级,因此,电子跃迁可以用费密能级来量度。

既然一切固体中的价电子都能移动,为什么只有某些固体是金属?又为什么像石英、金刚石这样的绝缘体,电阻为金属的 $10^{24}$ 倍呢?为了区别金属和绝缘体,可用能带理论进行解释。

假设沿晶体 + X 方向施加一个电场,在未加电场以前,沿这个方向自然没有电流通过,因为每一个电子以某一速度沿 + X 方向运动,则必有一个电子以相同的速度向相反方向运动。这是由于,

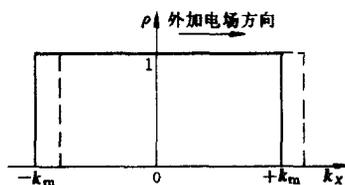


图 2-23 角波数  $k$  和状态被占的几率  $\rho$  曲线

在未加电场以前,电子填充的状态是对  $k$  空间原点对称分布的,可以用像费密分布曲线的形式来表示这种情况。图 2-23 就是这样形式的曲线, $\rho$  表示状态被占的几率, $k$  为该状态的角波数。在未加电场以前,分布情况(0K 时)以实线为代表。可以看到,这条分布曲线是与  $k_x = 0$  的轴对称的。所有在  $\pm k_m$  以内的状态( $k_m$  是与  $E_{\max}$  相应的  $k_x$  值)都被占;而所有其他的状态都是空的,因

此没有电流。施加电场以后,电子沿 + X 方向受到加速,此时整个分布曲线向右移动到虚线所示的位置,在这个移动后的状态分布中,大多数电子仍然不产生电流,因为除了角波数接近  $+k_m$  的电子以外,在其他的电子中,如有一个电子的角波数为  $+k_x$ ,则必有另一个角波数为  $-k_m$ 。所以只有角波数接近  $+k_m$  的电子,才沿 + X 方向运动产生电流。由此可见,虽然所有的电子都受到电场的加速,但只有那些在费密分布曲线顶部的电子,即能量接近  $E_{\max}$  的电子,能够产生电流。

现在假定一个布里渊区已被完全占满,并且没有重叠,如图 2-24(a)所示。在这种情况下,除非把某些电子的能量提高到布里渊区的边界能量峭壁以上,使电子能量进入第二区,而费密分布曲线不能发生位移。一般说来,只有在若干千伏的电场下,电子才能获得足够的能量越过这个峭壁。只要电子还留在满区内,则由于分布仍与  $k_x = 0$  对称,就不可能有电流产生。因此具有如图 2-24(a)所示的布里渊区结构的物质,为不能导电的绝缘体。

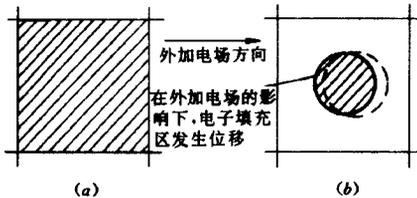


图 2-24 两种不同的布里渊区充填示意图

当布里渊区是部分充填时,如图 2-24(b)所示,则电子可以移入同一区的相邻状态,因此能级分布状况发生位移。同一区相邻状态相应的能级是非常接近的,只要很小的电场就能把电子提升到相邻的较高能级,这个条件对于宏观电子导电是必须的,因此金属是具有部分充填的布里渊区的固体。

形成部分充填区有以下两种途径:

(1) 电子数目不足以填满布里渊区；

(2) 区与区发生重叠，以致在一个区还未填满时，第二区已经开始部分充填。

在金属晶体中，布里渊区一般都有重叠，例如二价碱土金属的布里渊区就必然是重叠的，否则它们的第一区就正好被价电子所填满（因为每个原子有两个价电子），就应当成为绝缘体了。对于铜、银、金、铝及碱金属，部分填充区的产生，一方面是由于重叠，一方面也是因为价电子是奇数，而在布里渊区填满时需要有偶数的价电子（每个原子有两个价电子）。

半导体类物质能态密度曲线的特点是，第一布里渊区是填满的，它和空的第二布里渊区之间只有一个较小的能量间隙，如图 2-25(a) 所示。这种物质在绝对零度时是个绝缘体，但是在温度升高时，第一布里渊区顶部的电子受到激发，进入第二布里渊区。当电子处在第二布里渊区底部状态时，它们将如自由电子那样，在外加电场的作用下，表现出导电性。温度越高，激发到第二布里渊区的电子数目越多，其导电性也越强。这类在纯态时是半导体的物质称为本征半导体。石墨(C)、硅(Si)、锗(Ge)都属于这类半导体。

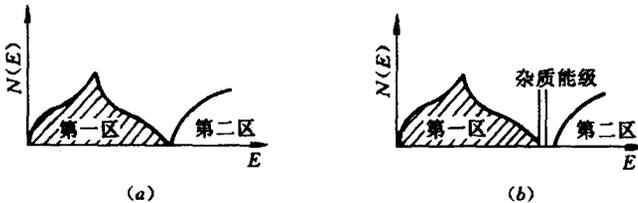


图 2-25 半导体的能态密度曲线图

另一类为掺有杂质的半导体，其能态密度曲线如图 2-25(b) 所示。在填满的第一布里渊区和空的第二布里渊区的空隙中有一杂质能级。在绝对零度时，这种物质也是绝缘体，但当温度升高时，电子由于热激发，可以从杂质的能级中进入第二布里渊区，或

从第一布里渊区顶部进入杂质能级,分别形成了N型或P型半导体。常在四价的硅、锗中掺入五价的磷或砷,或掺入三价的硼,组成这类半导体。

在绝缘体中,电子刚好填满最低的一系列能带,最上面的满带叫价带,再高的各能带全部都是空的,称为空带。由于没有不满带,所以尽管晶体中存在很多电子,却都不能导电。在  $T = 0\text{K}$  时,半导体能带的填充情况和绝缘体相同,其区别在于禁带宽度不同。半导体的禁带宽度一般在  $2\text{eV}$  以下,而绝缘体的禁带宽度 ( $7\text{eV}$ ) 则较大。

能带理论除了说明金属的导电性之外,还可以说明金属的其他物理性质。金属导带中的电子能够吸收各种波长的可见光,而跳到能量较高的轨道上去,使金属晶体不透明;当激发的电子跳回去时,又可放射出不同波长的光,因而使其具有金属光泽。当金属的某一部分受热时,由于导带中电子的快速运动,很快把能量传递开来,因而具有良好的导热性。一个地方的金属键被破坏,在另一个地方又会形成新的金属键,因此金属受力时一般不会脆裂,只会改变其形状,所以金属具有很好的延展性。同时金属原子的价电子  $s$  轨道的球对称性使它可以在任意方向与任何数目(只要空间允许)的附近原子的价轨道重叠,所以金属键没有方向性和饱和性的限制。金属原子可按最密集方式堆积起来使价电子轨道有最大程度的重叠。因此,金属晶体具有最紧密堆积的结构和很高的配位数。应着重指出,短程作用对材料的特性有重要的影响。以长程序为基础的晶体能带理论在预测材料特性上存在一定限制。因此从材料的化学组成、化学键的性质与材料特性的关系入手,总结出一些规律,对于指导新材料的探索是极为重要的方法。

随着科学技术的进一步发展,能带理论显出它的局限性。这是由于:

1. 能带理论的发展主要是建立在一种简单的结构模型基础上,这种结构模型的基本观点是:晶体是由一些圆球状的原子(离

子)按一定次序堆积而成的;原子间以弹性力相联系。但是自 60 年代以来,随着固态化学的发展,给科学技术提供了越来越多的新型材料,例如有机聚合物材料。这些固态的结构一般比较复杂,它们的电子运动轨道是现有的能带理论所无法解决的。

2. 材料科学的发展,要求人们研究特定物质的微观结构与宏观性能间的相互关系,这一课题也是现有的能带理论所无法处理的。

3. 杂质对固态的性能有很大的影响,因此研究杂质的电子运动规律已是当前的一个重要课题,但是杂质在固态中的位置一般是无序的,同时杂质的电子运动轨道往往带有很强的局域性。因此不能用现有的能带理论解决杂质态的电子运动轨道。

4. 物理学的研究对象已经由晶态扩大到非晶态,非晶态不同于晶态,它只是短程有序,而在长程上是无序的。因此现有的能带理论无法解决非晶态的电子轨道运动问题。

5. 能带理论也无法处理固态表面的电子运动规律。

#### 2.4 缺陷和非整比化合物

晶体的规则的严格周期性的结构只不过是理想的图象。在自然界,即使是在理想的热力学平衡条件下,晶体也必然存在各种对理想结构的偏离,它们被称为点阵缺陷。除了平衡的点阵缺陷,在实际晶体中还存在非平衡的点阵缺陷,这是晶体的形成和形成过程的条件不理想的结果。这些缺陷即使经过很长的时间也不能仅仅由于热运动而完全消失;它们处在“冻结”状态。非平衡点阵缺陷常常在晶体生长、相变过程中或在外界的影响下被电场、磁场或弹性场稳定下来。改进晶体的制备和处理的方法可以显著减小非平衡点阵缺陷的密度。

许多固体无机化合物的组成是可变的。这样的化合物属于非整比化合物。不含外来杂质的纯净的固体化合物中的非整比性,是由于物相中存在有各种本征缺陷所造成的,如空位缺陷、间隙原

子、位错等。因此,缺陷对于固体化合物的非整比性起着本质作用。

### 2.4.1 晶体点阵缺陷的分类

晶体点阵缺陷的迁移性差、寿命长,便于对它们进行几何图象的描述。理想晶体的结构是原子(也可以是离子或分子)完全按空间点阵有规则的排列;而实际晶体的结构则不可避免地有各种的晶体缺陷存在。可以按照纯几何的特征对点阵缺陷进行分类,即按照它们的维数分类。

点缺陷——缺陷在各方向上的延伸都很小,属于发生在晶格中一个原子尺寸范围内的一类缺陷,亦称零维缺陷,如空位、间隙原子等。

线缺陷——缺陷只在一个方向上延伸,或称一维缺陷,如位错、点缺陷链等。

面缺陷——晶体内部偏离周期性点阵结构的二维缺陷称为面缺陷。有两类主要的面缺陷是晶粒间界和堆垛层错。

体缺陷——指在三维方向上相对尺寸比较大的缺陷,例如,固体中的空洞等。

以上缺陷包括了一切对晶体结构单元理想的规则排列的偏离情况,属于结构缺陷。结构缺陷系指没有杂质的晶体中的缺陷。

另外一类缺陷是化学缺陷,它的产生是由于掺入杂质,扰乱了晶体结构的严格的周期性。作为杂质的外来原子在晶体内的排布基本上取决于它们同基质原子相对大小。我们要区分两种可能的掺混方式:

(a)置换式,即外来原子位于基质原子所在的格点处;(b)填隙式,即外来原子位于间隙位置。

除了杂质导致的缺陷外,化合物晶体还可由于偏离了理想的整比规则,扰乱了其周期性而呈现出化学缺陷。对于这种缺陷,曾以离子晶体为主作了研究。 $M^+X^-$ 型离子晶体的非整比成分将使正价的金属离子  $M^+$  或负价的非金属离子  $X^-$  有剩余或不足的价

数。例如将原来符合整比规则的晶体在其中一种成分(M或X)的蒸汽中加热,就能使一种离子过剩或者短缺。

### 2.4.2 点缺陷

点缺陷都是经典缺陷,它们是在30年代通过肖特基(W. Schottky)、夫伦克耳(J. Frenkel)、瓦格纳(C. Wagner)等和其他人的工作而提出的,并且在几十年以前就已经得到它们存在的直接的实验证据。

几种点缺陷的简述:

#### 1. 肖特基缺陷

原子脱离正常晶格的格点位置移动到晶体表面的正常位置,在原格点位置上留下空位,则称为肖特基缺陷,见图2-26(a)。

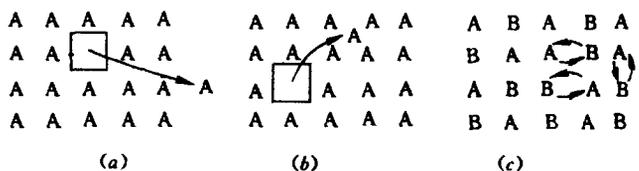


图2-26 几种点缺陷示意图

(a)空位的形成,肖特基缺陷;

(b)夫伦克耳缺陷;

(c)有序合金中的错位

#### 2. 间隙原子

如果一个原子从正常表面上的位置挤进完整晶格中的间隙位置,则称为间隙原子。由于原子(或离子)已经排列在各个格点位置上,为了容纳间隙原子,其周围的原子必定受到相当大的挤压。

#### 3. 夫伦克耳缺陷

原子脱离正常晶体的格点位置而移动到间隙位置,形成一个空位和一个间隙原子,则称为夫伦克耳缺陷,如图2-26(b)所示。

#### 4. 有序合金中的错位

在有序合金中格点位置上原子的排列发生错位,如图2-26

(c)所示。

### 5. 离子晶体中的点缺陷

离子晶体中的点缺陷是带电中心。例如,设想从中性的离子晶体内抽出一个离子到晶体表面上,离子离开正常的格点后产生的空位是一个带电中心。从电性角度来看,与这个空位相联系的是一个有效电荷中心,其电荷的大小等于所移去的离子的电荷,但符号却相反。当在完整的离子晶体中产生缺陷时,非完整的离子晶体必须保持其电中性,因此在离子晶体中的点缺陷具有特殊的形态。图 2-27(a)示意图说明在离子晶体中点缺陷的这一特征。图 2-27(b)表明,具有肖特基缺陷的离子晶体,其中的正离子空位(负电荷中心)和负离子空位(正电荷中心)的数目必须相等。图 2-27(c)代表具有夫伦克耳缺陷的离子晶体,其中正离子空位和正的间隙离子(正电荷中心)的数目相等。

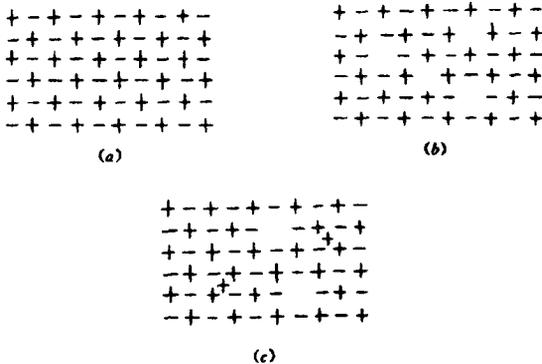


图 2-27 离子晶体中的点缺陷示意图

- (a)完整的离子晶体;
- (b)具有肖特基缺陷的离子晶体(正离子的空位和负离子的空位数目相等);
- (c)具有夫伦克耳缺陷的离子晶体(正离子的空位和正的间隙离子数目相等)

对一种特定的晶体或材料中,占优势的缺陷类型显然是最容易生成的那种缺陷类型。例如,NaCl 最容易形成空位(肖特基缺陷);而 AgCl 的情况正好相反,间隙原子(夫伦克耳缺陷)占优势。

表 2-4 中汇总了在各种晶体中占优势的点缺陷。

表 2-4 在各种晶体中占优势的点缺陷

晶 体	晶 体 结 构	占优势的内在缺陷
碱金属卤化物(Cs 例外)	岩盐, NaCl	肖特基
碱金属氧化物	岩 盐	肖特基
AgCl, AgBr	岩 盐	正离子夫伦克耳
卤化铯, TlCl	CsCl	肖特基
BeO	纤锌矿, ZnS	肖特基
碱土金属氟化物	萤石, CaF <sub>2</sub>	负离子夫伦克耳
CeO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub>		

### 2.4.3 点缺陷的统计理论

线缺陷和面缺陷在很大程度上依赖于晶体生长的条件,与晶体所受的应力强烈相关。因此无法求出缺陷浓度与形成缺陷的因素之间的定量关系。但对点缺陷来说,它们是由于晶体中的热涨落现象而自然产生的,其平衡浓度的数值可从晶体热力学的平衡条件中计得。点缺陷统计理论表明,缺陷的产生会引起亥姆霍兹自由能的改变,在较低的压力  $p$  和一定温度  $T$  下,点缺陷的浓度由系统的亥姆霍兹自由能  $F = U - TS$  取最小值的条件所确定,即

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right) = 0 \quad (2-10)$$

当热缺陷浓度  $n$  增加时,由于产生缺陷需要能量,因此系统的热力学能增加  $\Delta U$ ,位形熵也增加  $\Delta S$ (可粗略地归因于体系无有序度

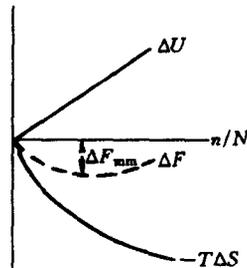


图 2-28 能量和位形熵项与晶格缺陷分散  $n/N$  的关系示意图。亥姆霍兹自由能  $F$  取最小值的条件决定了  $n/N$  的统计平衡值。

的增加),因而亥姆霍兹自由能改变  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ ,这两个因素相互制约,使  $n/N$  ( $N$  为晶体的晶格点数目)取一定值时,  $\Delta F$  最小,如图 2-28 所示。

根据  $F$  取极小值的平衡条件来确定点缺陷的平衡浓度时,作如下假定:

1. 晶体包含  $N$  个相同原子,略去温度引起晶体体积的变化。
2. 略去点缺陷间的相互作用,把点缺陷看成是相互独立的。

根据以上假定,易求点缺陷的平衡浓度。

晶体中通常肖特基空位远多于夫伦克耳空位,因此对空位形成机制研究的深化,重点应是对肖特基空位的定量描述。为此,亨廷顿(Huntington)早在 1942 年就计算了铜晶体的空位生成能。

晶体中形成一个肖特基空位所增加的热力学能,在数值上应等于表面一个原子进入晶内填补空位所减少的热力学能。表面原子进入晶内填补空位的过程必然要经历如下四个步骤:

(1)表面原子进入空位,并同时收缩至空位平衡尺寸;(2)进入空位的原子向周围其他原子提供价电子与晶格电子;(3)周围原子向占据空位的原子提供价电子与晶格电子;(4)偏离晶格结点的所有原子回到其结点位置上。

令  $U_S$  表示形成一个肖特基缺陷(空位)的能量,当晶体中含  $n$  个空位时,热力学能将增加如下:

$$\Delta U = nU_S \quad (2-11)$$

当晶格中有  $n$  个空位时,整个晶体将包含  $(N+n)$  个格点( $N$  是晶体中的原子数目)。有  $N$  个相同的原子将有

$$\frac{(N+n)!}{N!n!}$$

种不同的方式排列在晶格的格点上。这将使熵值增加如下:

$$\Delta S = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (2-12)$$

式中  $k$  为玻耳兹曼常数。

亥姆霍兹自由能将改变如下：

$$\begin{aligned}\Delta F &= \Delta U - T\Delta S \\ &= nU_s - kT \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}\end{aligned}\quad (2-13)$$

当应用平衡条件时,下式成立：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0 \quad (2-14)$$

得到下式：

$$\begin{aligned}U_s - kT \frac{\partial}{\partial n} [(N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N] &= 0 \\ U_s - kT \ln \frac{(N+n)}{n} &= 0\end{aligned}\quad (2-15)$$

其中我们应用了关于阶乘的斯特令公式。由于实际上在晶体中一般只有少数的格点为空位,  $n \ll N$ , 所以由上式可得到在平衡时晶体空位的数目如下：

$$n \cong N e^{-U_s/kT} \quad (2-16)$$

对于平衡时的间隙原子的数目,也可以得到完全相似的理论公式,其中  $U_F$  将表示形成一个间隙原子的能量,  $N$  将为晶格中间隙的数目。

根据目前积累的大量有关空位和间隙原子的实验资料来看,在较高的温度时,它们实际的数目是与统计平衡值一致的,这表明它们在高温时以相当快速地达到了平衡。根据上面导出的公式,随着温度的降低,其统计平衡要求的空位数目会迅速减少。但实验也发现,若从高温迅速冷却到室温时,可以使在高温时存在于晶格中的空位冻结下来,使材料中空位数目远大于在室温下的空位的平衡值。

#### 2.4.4 缺陷化学基础

众所周知,材料的性能是由其内部结构决定的,所谓结构是指一个系统中的组元及组元间联系的总和。材料的结构则表明材料的组元及其排列和运动方式。一般把材料中原子种类和数量叫材料的成分;把各种组元构成的晶体或非晶结构叫做相;由各个相构成了材料的显微组织。材料所有的物理、化学性质都是由它们的精确结构与显微组织所决定的,因此材料的性质必然与其缺陷结构及缺陷的浓度相关。缺陷化学理论正是阐明这些关系的,该理论已成为现代固体物理化学的一个基础部分。

为了描述在离子晶体中可能出现的不同类型的原子尺度的缺陷,克罗格-文克(Kröger-Vink)提出一套缺陷化学符号,现已成为国际上通用的符号。他们发展了应用质量作用定律来处理晶格缺陷间关系的缺陷化学。对化合物  $M^{2+}X^{2-}$  而言,各种点缺陷的克罗格-文克符号如下所示: $M$  表示正电性高的组分,符号  $X$  则表示负电性高的组分;用符号  $F$  表示异类杂质;在  $M$  和  $X$  中出现空位时,用符号  $V$  表示;符号  $i$  表示间隙位置。

质点的具体分布位置的情况,用下角标注明。例如, $V_A$  表示晶体格点  $A$  上的空位,这个位置本来应用  $A$  原子占据但未占据;用  $A_i$  表示间隙原子  $A$ ;  $F_A$  表示晶格  $A$  的格点被杂原子  $F$  占据; $A_A$  表示正常格点  $A$  上的  $A$  原子; $V_i$  表示未被占据(空着)的间隙。若  $MX$  中产生错位原子,则  $X$  原子占据了应该由  $M$  原子正常占据的位置,则就以  $X_M$  表示。复合缺陷是一种缺陷,是与其他缺陷缔合起来而形成的,如  $V_M V_X$  表示相邻的  $M$  和  $X$  在晶格上同时出现的空位缔合在一起。

带电缺陷一般在缺陷符号的右上角标明缺陷所带的有效电荷数,“ $\times$ ”表示缺陷是中性的,“ $\cdot$ ”表示缺陷带有的正电荷数,“-”表示缺陷带有的负电荷数。一个缺陷总共带有几个单位的电荷,则用几个这样的符号标出。

有效电荷不同于实际电荷,有效电荷相当于缺陷及其四周的

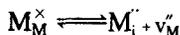
总电荷减去理想晶体中同一区域处的电荷之差。对于电子和空穴而言,它们的有效电荷与实际电荷相等。在原子晶体中(如硅、锗的晶体)因为正常晶格位上的原子不带电荷,所以带电的取代杂质缺陷的有效电荷就等于该杂质离子的实际电荷。在化合物晶体中,缺陷的有效电荷一般是不等于其实际电荷的。例如从含有少量(如1%)CaCl<sub>2</sub>的NaCl熔体中生长出来的NaCl晶体中,可以发现少量的Ca<sup>2+</sup>离子取代了晶格位置上的Na<sup>+</sup>离子,同时也有少量的Na<sup>+</sup>离子的晶格位置空着。这两种点缺陷可以分别用符号Ca<sub>Na</sub><sup>·</sup>和V<sub>Na</sub><sup>·</sup>来表示。当在氯化氢(HCl)气氛中焙烧ZnS时,晶体中将产生Zn<sup>2+</sup>离子空位和Cl<sup>-</sup>离子取代S<sup>2-</sup>离子的杂质缺陷。这两种缺陷则可以分别用符号V<sub>Zn</sub><sup>''</sup>和Cl<sub>S</sub><sup>'</sup>来表示。又如在SiC中,当用N<sup>3+</sup>取代C<sup>4+</sup>时,生成的缺陷可表示为N<sub>C</sub><sup>'</sup>。在Si中,当B<sup>3+</sup>取代Si<sup>4+</sup>时,生成的缺陷可用符号B<sub>Si</sub><sup>'</sup>来表示。

缺陷的相互作用可以应用缺陷反应方程式来表示。缺陷反应方程式应遵守下列三个规则:

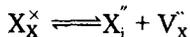
- (1)方程式两边具有相同的有效电荷(电中性)。
- (2)方程式两边的物质质量须保持平衡。
- (3)M的格点数与X的格点数保持正确的比例。

基本的缺陷反应方程式有如下数种:

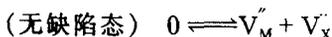
1. 具有夫伦克耳缺陷(具有等浓度的晶格空位和填隙原子的缺陷)的整比化合物M<sup>2+</sup>X<sup>2-</sup>:



2. 具有反夫伦克耳缺陷的整比化合物M<sup>2+</sup>X<sup>2-</sup>:



3. 具有肖特基缺陷的整比化合物M<sup>2+</sup>X<sup>2-</sup>:



4. 具有反肖特基缺陷的整比化合物  $M^{2+}X^{2-}$  :



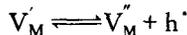
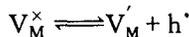
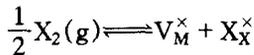
5. 具有反结构缺陷的整比化合物  $M^{2+}X^{2-}$  :



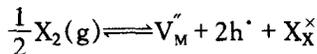
例如在某些尖晶石型结构的化合物  $AB_2O_4$  中具有这种缺陷,即



6. 非整比化合物  $M_{1-y}X$ (阳离子缺位):

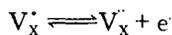
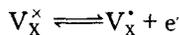
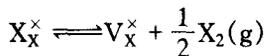


如缺陷反应按上述过程充分进行反应,则有下式成立:

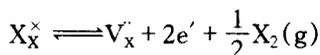


如材料内能导通电流的载流子主要为  $h^{\cdot}$ ,则这类材料称为 P 型半导体材料。例如  $Ni_{1-y}O$ ,  $Fe_{1-y}O$ ,  $Co_{1-y}O$ ,  $Mn_{1-y}O$ ,  $Cu_{2-y}O$ ,  $Ti_{1-y}O$ ,  $V_{1-y}O$  等在一定的条件下均可制成 P 型半导体材料。

7. 非整比化合物  $MX_{1-y}$ (阴离子缺位):

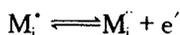
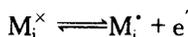
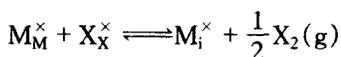


如缺陷反应按上述过程充分进行反应,则有下式成立:

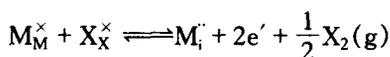


如材料内能导电电流的载流子主要为  $e'$ ，则这类材料称为 N 型半导体材料。例如  $TiO_{2-y}$ 、 $ZrO_{2-y}$ 、 $Nb_2O_{5-y}$ 、 $CeO_{2-y}$ 、 $WO_{2-y}$  等在一定的条件下均可制成 N 型半导体材料。

8. 非整比化合物  $M_{1+y}X$  (阳离子间隙):

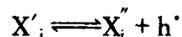
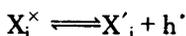
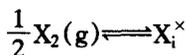


如反应按上述过程充分进行，则有如下反应式：

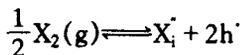


可见， $M_{1+y}X$  在一定的条件下可制成 N 型半导体材料。 $Zn_{1+y}O$  在一定的条件下可制成半导体气敏材料。

9. 非整比化合物  $MX_{1+y}$  (阴离子间隙):



如反应按上述过程充分进行反应，则有如下公式：



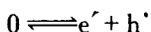
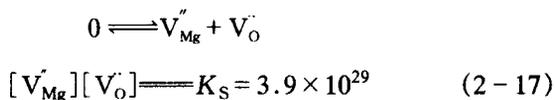
可见， $MX_{1+y}$  在一定的条件下可制成 P 型半导体材料。如  $TiO_{1+y}$ 、 $VO_{1+y}$ 、 $UO_{2+y}$  等属于此种类型。

### 2.4.5 材料缺陷的化学处理方法

进行缺陷的化学研究时,需要应用全部缺陷化学的基本知识与有关的实验数据。下面以某些典型材料为例,介绍缺陷化学的处理方法。

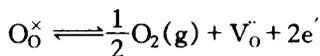
对于每一个缺陷反应均可按质量作用定律写出平衡常数表达式,通常以 $[\ ]$ 表示其缺陷的浓度。例如用 $[e']$ 和 $[h']$ 表示 $e'$ 与 $h'$ 的浓度。

在高温时,MgO材料是典型的具有肖特基缺陷的 $V_{Mg}^{\cdot\cdot}$ 与 $V_O^{\cdot\cdot}$ 的化学整比化合物。在2000℃时,纯MgO材料具有如下的缺陷反应与平衡常数K值。



晶体中还存在有 $e'$ 和 $h'$ ,其浓度 $[e']$ 及 $[h']$ 有如下关系。

$$[e'][h'] = K_i = 4.1 \times 10^{22} \quad (2-18)$$



$$[V_O^{\cdot\cdot}][e']^2 p_{O_2}^{1/2} = K_R = 3.4 \times 10^{41} \quad (2-19)$$

此时纯MgO材料的电中性条件为

$$2[V_{Mg}^{\cdot\cdot}] + [e'] = 2[V_O^{\cdot\cdot}] + [h'] \quad (2-20)$$

采用布罗沃(G. Brouwer)近似法来讨论各种缺陷浓度随外部条件——氧分压而变化的特点。

第I区,假定为低氧分压 $p_{O_2}$ 区,此时材料中 $[V_O^{\cdot\cdot}]$ 占优势, $[V_{Mg}^{\cdot\cdot}]$ 相对较小。因此电中性条件(2-20)式可近似为

$$[e'] = 2[V_O^{\cdot\cdot}] \quad (2-21)$$

将上式代入(2-19)式得:

$$[V_{O_2}^{\cdot}] = \left(\frac{1}{4} K_R\right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \quad (2-22)$$

将上式代入(2-21)式得:

$$[e'] = 2\left(\frac{1}{4} K_R\right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \quad (2-23)$$

将(2-22)式代入(2-17)式得:

$$[V_{Mg}^{\cdot}] = K_S \left(\frac{1}{4} K_R\right)^{-1/3} p_{O_2}^{1/6} \quad (2-24)$$

将(2-23)式代入(2-18)式得:

$$[h^{\cdot}] = \frac{1}{2} K_i \left(\frac{1}{4} K_R\right)^{-1/3} p_{O_2}^{1/6} \quad (2-25)$$

第Ⅱ区,假定为适度的氧分压  $p_{O_2}$  区,此时材料中  $[V_{O_2}^{\cdot}]$  与  $[V_{Mg}^{\cdot}]$  相当。因此电中性条件(2-20)式可近似为

$$[V_{O_2}^{\cdot}] = [V_{Mg}^{\cdot}] \quad (2-26)$$

将(2-26)式代入(2-17)式得:

$$[V_{O_2}^{\cdot}] = [V_{Mg}^{\cdot}] = K_S^{1/2} \quad (2-27)$$

将(2-27)式代入(2-19)式得:

$$[e'] = K_R^{1/2} K_S^{1/4} p_{O_2}^{-1/4} \quad (2-28)$$

将(2-28)式代入(2-18)式得:

$$[h^{\cdot}] = K_i K_R^{-1/2} K_S^{-1/4} p_{O_2}^{1/4} \quad (2-29)$$

第Ⅲ区,假定为高氧分压  $p_{O_2}$  区,此时材料中  $[V_{Mg}^{\cdot}]$  占优势,而  $[V_{O_2}^{\cdot}]$  相对较小。因此电中性条件(2-20)式可近似为

$$2[V_{Mg}'''] = [h \cdot] \quad (2-30)$$

将(2-17)式,(2-18)式,(2-30)式代入(2-19)式得

$$[V_{Mg}'''] = \left( \frac{K_S K_i^2}{4K_R} \right)^{1/3} p_{O_2}^{1/6} \quad (2-31)$$

将(2-31)式代入(2-30)式得:

$$[h \cdot] = 2 \left( \frac{K_S K_i^2}{4K_R} \right)^{1/3} p_{O_2}^{1/6} \quad (2-32)$$

将(2-31)式代入(2-17)式得:

$$[V_o'] = K_S \left( \frac{4K_R}{K_S K_i^2} \right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \quad (2-33)$$

将(2-32)式代入(2-18)式得:

$$[e'] = \frac{1}{2} K_i \left( \frac{4K_R}{K_S K_i^2} \right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \quad (2-34)$$

将有关实验数据代入(2-22)式~(2-34)式,便可画出纯 MgO 材料在 2000℃ 时,各种缺陷浓度与氧分压的关系,如图 2-29 所示。

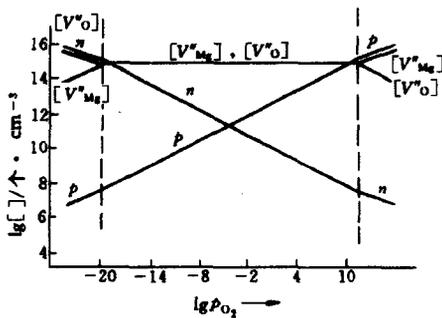


图 2-29 纯 MgO 材料在 2000℃ 时的布罗沃图

通过各种缺陷浓度与氧分压关系图,可清楚地表明材料中缺陷的组成及其浓度与外部条件的关系,但应该注意对于许多材料来讲,许多必要的实验数据尚未获得,上类图仅具有定性分析的意义。尽管如此,这些图对于材料的工艺控制、性能与应用条件的指导作用仍是十分重要的。

#### 2.4.6 非整比化合物晶体

近年来,随着固体化学研究工作的深入,出现了一系列具有重要用途的非整比化合物,其中的高温超导体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  就是这一类具有二价和三价铜的混合价态的非整比化合物。其他具有混合价态的非整比化合物有如  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{PrO}_x$ ,  $\text{TbO}_x$  等,它们的电学、磁学和催化特性正日益引起人们的重视。这种非整比化合物的组成比例在一定的范围内可变的情况还是很普遍的。研究这类非整比化合物的组成、结构、价态、自旋状态与性能,对探索新型的无机功能材料将是很重要的。

非整比化合物是原子的相对数目不可以小整数比来表示的化合物。有时称为贝陀立式化合物(bertholide compounds)以区别于原子比一般是简单整数比的道尔顿式化合物(daltonide compounds),非整比是固态的一种性质,它产生的原因认为是:

1. 一种原子的一部分从有规则的结构位置中失去(如  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ )。
2. 存在着超过结构所需数量的原子(如  $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$ )。
3. 被另一种原子所取代。

在非整比化合物的晶体中,不同种类的原子(离子)数量之比是不能用简单的整数来表示的。严格地说,所有晶体的原子数量之比都是非整比的;尽管如此,仅仅在一定种类的晶体中才表现出化学配比的明显偏离。

如果晶体生长或所处的外部环境组分不是固定的,同时,晶体的原子(离子)与包围晶体的气相原子(离子)间达到平衡,那末,晶体的两类原子的比可能发生变化。例如,具有离子结构的金属

化合物置于氧分压高的气氛中,晶体中的氧负离子将很难从内部迁移到表面。然而,可以预料,将会发生相反过程,即晶体表面上预先吸附的氧负离子会掺合到晶体中去。从热力学的观点来看,一般说来,非整比的出现与晶体中点缺陷形成的原因相类似。

非整比化合物分类的最简单的方法是考虑过量的是何种元素和这种过量是如何引起的。分类方案大体上是根据这种情况区分,但也包括如下的二元及某些三元体系的例子。

### 二元化合物

1. 金属与非金属的比例大于其化学计量数:

(a) 金属过量,例如  $Zn_{1+\delta}O$ ; (b) 失去非金属,例如,  $UH_{3-\delta}$ ,  $WO_{3-\delta}$ 。

2. 金属与非金属的比例小于其化学计量数:

(a) 金属缺陷,例如  $Co_{1-\delta}O$ ; (b) 非金属过量,例如  $UO_{2+\delta}$ 。

3. 化学计量在两个方面出现的偏差,例如,  $TiO_{1\pm\delta}$ 。

### 三元化合物(插入化合物)

1. 氧化物“青铜”,例如,  $M_\delta WO_3$ ,  $M_\delta V_2O_5$ 。

2. 夹杂化合物,例如  $K_{1.5+\delta}MoO_3 \cdot Li_\delta TiS_2$ 。

下面所列出的具体化合物是用以说明在非整比化合物中,一般所遇到的结构和性质,现分别讨论如下:

氧化锌  $Zn_{1+\delta}O$  将氧化锌晶体在约  $600 \sim 1200^\circ C$  的温度锌蒸汽中加热,能得到具有相当小的化学配比偏差。晶体变为红色,它们在室温下的电导与化学计量的  $ZnO$  相比有一定的提高。晶体为红色及其电导的增大可以归因于具有间隙锌原子。

三氧化钨  $WO_{3-\delta}$  氧化钨体系有许多种物质,它们相应的通式为  $WO_x$ 。但是,其中有许多看来是不连续的化合物。例如  $WO_{2.99}$ ,  $WO_{2.72}$ , 或属于一般系列的化合物,诸如  $W_nO_{3n-2}$  等化合物的混合物。但是仍有可能制备  $WO_{3-\delta}$  的单晶,这里  $\delta$  是连续可变的,其条件是  $\delta$  很小。

一氧化钛  $TiO_{1\pm\delta}$  这种物质是有趣的,因为有可能是从

TiO<sub>0.85</sub>到TiO<sub>1.18</sub>由这样广的(氧从0.85~1.18)范围所组成,并可观察到金属的特性。TiO<sub>1±δ</sub>的金属性质是归因于由于 $d$ 电子交盖而使电子失去定域化的结果。

钨青铜(M<sub>δ</sub>WO<sub>3</sub>)和类似钨青铜 这是一组稀奇的非整比化合物,其中碱金属、碱土金属、铜、银、铊、铅、钍、铀、稀土元素、氢或铵均能插入到WO<sub>3</sub>的结构中去。

#### 2.4.7 位错及其对固体物性的影响

晶体结构的第二类缺陷是线缺陷,即一维缺陷。这类缺陷又称为位错。但它并不是几何学所定义的线,从微观看来,它是有一定宽度的管道。位错是把晶体形变部分和无形变部分区别开来的边界。位错区域有很大的应力集中,在所有晶体缺陷中,位错对于材料的力学性能最为重要。

位错的存在是1934年泰勒(Taylor)等人为了解释金属的强度和蠕变性而提出来的,直到1950年以后,才被实验所证实。最简单的位错有两种:刃位错和螺位错。实际晶体中的位错密度与样品的制备过程有关,但是一般在( $10^2 \sim 10^{12}$ )cm<sup>-2</sup>范围内。

##### 1. 刃位错

刃位错是最简单的一种基本类型的位错,是在研究金属的范性中最早提出来的一种位错。

我们知道,金属受到的应力在超过弹性限度时就会发生范性形变。金属可以经受住很大的范性形变,范性形变具有可以使金属强化等特点,因此是金属作为结构材料、机械材料而在技术上被广泛应用的重要根据。但是,在近代晶体的原子理论发展以后,开始时不仅没有对发生范性形变的机构提出说明,反而发现了理论上的严重矛盾。其后正是在解决这个矛盾中产生了关于位错的假说。

一般当应力超过了弹性限度而使金属发生范性形变时,可以在表面上观察到所谓滑移带的条纹。从单晶的情况可以看到,滑移带的出现实际上反映了沿着一定的晶面两边的晶体发生了相对

的滑移。实际发现，一般纯净的晶体，当滑移面上的切应力达到约  $10^5 \sim 10^6 \text{Pa}$  时，就可以发生滑移。当时为从理论上说明滑移问题，遇到了下述的严重困难。图 2-30 表示两层相对滑移的原子， $x$  和  $d$  分别表示相对移动的距离和两层原子的间距。从理论上可以

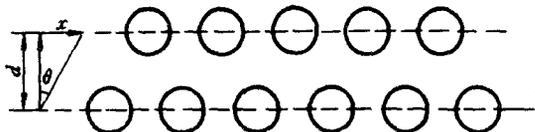


图 2-30 理想的晶体滑移示意图

粗略地统计出，只有当  $x$  达到与原子间距  $d$  可以比拟或为原子间距的一定的分数时，才会发生不稳定的情况，致使两层原子间发生滑移，也就是说要发生滑移时：

$$x \approx \eta d$$

$\eta$  是一个分数，如果很粗略地仍旧用胡克定律估计所必需的切应力为  $\tau$ ，则有

$$\tau \approx G \frac{x}{d} \approx \eta G$$

其中  $G$  为切变模量，对一般金属， $G$  的值应该是  $10^{10} \text{Pa}$ 。粗略地估计， $\eta$  的数量级为 1，这样从理论上估计的切应力就比实际发生滑移的切应力大了 4~5 个数量级。

为了解决这个严重矛盾，人们提出了对于滑移机构的一个新的假说，其最主要的思想是认为滑移不是在整个晶面上同时发生的，而是先在局部区域发生，然后是滑移

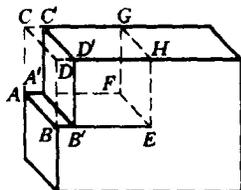


图 2-31 局部的滑移示意图

区域不断地扩大以致于遍及整个晶面。图 2-31 示意出晶面上局部发生了滑移的情况,其中  $A'B'EF$  表示已发生了滑移的区域。

图 2-32 的三个图分别示意地表示出:(a)未滑移前;(b)局部滑移;(c)滑移已扩展到整个晶面的原子排列情况。

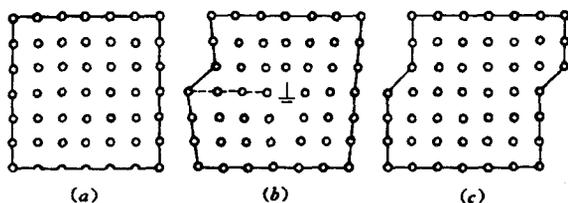


图 2-32 滑移过程示意图

我们注意到,图 2-31 中滑移面的上部, $EFGH$  面左边的部分已滑移了一步,而它的右方尚没有动,所以在  $EFGH$  处多挤进了一层原子。在图 2-32(b) 的原子平面图上,我们看到,四周的原子基本上仍保持了晶格的排列,只有在  $E$  处[图 2-32(b)画有符号  $\perp$  处]的附近,由于上下两层原子数目不同,局部地完全丧失了晶格的排列。从三维的图 2-31 看,这种局部的晶格缺陷集中在滑移区的边界线  $FE$  附近,这个线状的缺陷就是刃位错。从晶格的排列情况看,就如在滑移面上部插进了一行原子(图 2-31 中  $EFGH$  面),位错的位置正好在插入的一行原子的刃上。这里有时容易产生疑问,既然在  $EFGH$  面上多了一层原子,是否应该把这个面看成是缺陷呢?但是观察一下图 2-32(b) 就可以看到,尽管多了一层原子,但除了在刃位错附近,原子仍保持了晶格的排列,只不过有一定的弹性畸变——在刃位错之上晶格受到压缩,在它之下晶格是伸长的。这种情况表明,一个位错除了沿位错线原子排列的“错乱”以外,还在四周存在着一定的弹性应力场。

按照上述对滑移的看法,滑移的过程是滑移在不断扩展的过程,而位错正是滑移区的边界。所以,滑移的过程也就表现为位错

在滑移面上的运动,一个刃位错从滑移面的一边运动到另一边也就完成了如图 2-32 所示的滑移过程。图 2-33 表示在位错运动一步时,实际原子运动的情况。可以看到,位错移动一步,只有位错附近的原子做了比较微小的移动。而且,这里的原子和正常格点上的原子不一样,处在相对很不稳定的状况,所以在很小的切应力下,就可以使位错移动。

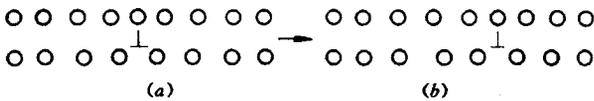


图 2-33 位错运动示意图

刃位错是在滑移面上局部滑移区的边界,而且,值得注意的是,位错的方向与滑移的方向垂直。从原子排列的状况来看,就如同垂直于滑移面插进了一层原子,刃位错就在插进的一层原子的刃上。

## 2. 螺位错

螺位错是另一种基本类型的位错。它也可以看成是局部滑移区的边界,其特点是位错和滑移的方向是相互平行的。

图 2-34 示意地表明螺位错和滑移的关系。如果设想晶体沿着一个铅垂晶面 ABCD 切开,并使两边的晶体上下相对滑移了一个原子间距,然后粘合起来就得到如图 2-35 所示的情况。这里滑移区的边界 BC 显然是和滑移的方向相平行的,除去 BC 线附近的原子以外,

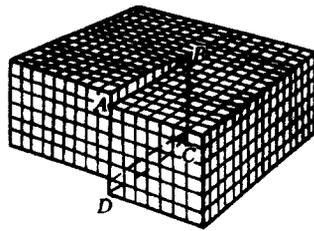


图 2-34 螺位错和滑移示意图

其他原子依然保持了晶格的排列,只有在  $BC$  线附近的局部区域内原子丧失了晶格的排列,构成了所谓螺位错的缺陷。图 2-35 表示通过螺位错的铅垂面两边的两层原子(分别用虚线和实线表示)的排列情况,在右边  $ABCD$  面上两层原子之间发生了上下的滑移, $BC$  线的左边没有滑移。

可以看到,在  $BC$  线的附近有一个狭窄的过渡区域,其中两层原子是没有对准的和相互脱节的,在这里原子丧失了晶格的排列。

参考图 2-34,很容易看到,如果在原子平面上环绕螺位错走一周,就会从一个晶面转到下一个晶面(或转到上一个晶面)上去。也就是说,在这种情况下,原子已不再构成一些平行的

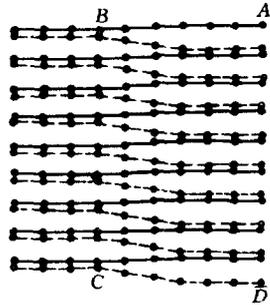


图 2-35 螺位错原子排列图

原子平面,而形成了以螺位错为轴的螺旋面,螺位错的名称正是从这个特点而来的。

螺位错以外四周的原子虽然基本上保持着晶格的排列,但是从原来的平行晶面变为螺旋面,显然是受到一定程度扭曲的,所以,环绕螺位错也存在着一一定的弹性应力场。

从微观结构来看,由于位错是有一定宽度的管道,在它附近存在着甚大的应力集中,形成了一个应力场。所以位错线附近地区具有比其他地区大得多的能量。因此,初步证实了位错的存在对很多种固体反应,诸如晶体的光分解、热分解、表面吸附、催化、金属的氧化反应、固体的快速反应以及聚合物的固相聚合反应等都会产生不同程度的影响。

溴化银的光解;实验指出刃型位错在照相感光反应中具有重要作用。刃型位错不但具有较大的表面应变能,而且可以荷电,因此在刃型位错周围容易聚集大量的填隙  $Ag^+$ 。显然在光解过

程中位错也起了成核的源头作用。

吸附与催化过程:在多相催化理论的发展中,同样也曾将催化反应的活性中心与晶体的缺陷联系起来。1957年提出位错在表面上的露头是催化反应的活性中心的概念。在位错附近具有应力场,它可使反应物向位错中心处聚集,可以使反应的活化能下降,有利于反应的进行。

固体的热分解反应:根据位错的基本特性,可以推测热分解反应的成核地点应优先在晶体表面上的位错露头之处。

固相聚合反应:聚合反应成核地点一般认为是在晶体内位错等高应变区域的附近。

与气相反应比较起来,固体化学反应要复杂的多。因为反应是发生在三维的晶格之中,所以除了化学反应本身的复杂性之外,必须考虑到各种缺陷对其所施的影响。可将位错的作用综合成以下几点:

(1)从能量上看,位错线是不同程度形变部分的交界线,应力集中的所在。因为能量较一般区域为高,自然应该有利于化学反应的成核和传播。

(2)从几何图象来看,每个位错线有如一根管道,它们可以组成列管式的小角度的晶界,也可以在晶体内结合而成一个四通八达的三维网络。反应能从网络上的结点开始像链锁反应一样地传播下去。显然,管道的形象不仅提供了大量的内表面面积,加速了化学反应的进行,而且也成了反应扩散的捷径。

(3)从其运动方式来看,当晶体遭受到冷加工、辐射、加热等外部作用时,位错即可通过滑移等运动方式发生作用。这些运动的结果最终都能反映到化学反应中来,可以用来解释许多化学行为。

(4)从缺陷间的关系来看,例如在一些反应中,位错经常充当点缺陷的源头的的作用,所以线缺陷——位错与点缺陷或面缺陷之间有着密切的关系。

#### 2.4.8 晶界及其化学

晶界的基础理论研究,在物理学、化学、材料科学等多学科研究者的共同努力下,已取得了令人欣喜的进展。对晶界结构的具体描述,晶界和缺陷(空位、位错)间的交互作用,多组元成分在晶界偏聚对晶界强度与化学特性的影响等都进行了深入的探讨。

实际用的固体材料,绝大部分是多晶体;而不是按单一的晶格排列的单晶体。这是由于在一般制备材料的过程中(例如,在由高温熔融状态下凝固以获得金属的过程中),晶体是环绕着许许多多不同的核心生成,很自然地形成由许多晶粒组成的多晶体。晶粒的大小,可以小到 $\mu\text{m}$ 以下的尺度,也可以大到眼睛能够清晰看到的程度。晶粒的粗细、形状、方位的分布都可以对多晶的性质有重要的影响。单晶体是各向异性的,但是由于晶粒有各种取向,故多晶体的宏观性质往往表现为各向同性。

晶粒之间的交界处称为晶界。多晶体的性能既与晶体结构有关,又与晶界有关。1887年英国科学家搔比(H. C. Sorby)首先用光学显微镜在金属中观察到晶界。当时,人们已经意识到晶界的存在,即它是结晶颗粒和结晶颗粒的交界面,也是连接各结晶颗粒的交接部位。晶界也可以看作是一种晶体缺陷。过去有相当长一段时间把晶界想象成为具有相当厚度的无定形层。但现在知道,一般的晶粒间界只有极少几层原子排列是比较错乱的,它的两旁还有若干层原子是按照晶格排列的,只不过是较大的畸变而已。

晶面具有界面能,其对晶界的行为有显著的影响,该能量可以通过位错理论而求出。不同的晶间结构具有不同的能量状态。一般来讲,狭窄的晶界具有低能的结构,宽阔的晶界具有高能的结构。

杂质原子在晶界是属于一种溶质原子。溶质原子有时会较多地聚集在晶界上,而晶界上溶质的浓度要比晶内高 $10\sim 1000$ 倍。按照热力学观点,使晶界表面张力降低的溶质原子将偏聚在晶界区,此称为正吸附,例如钢中的碳、磷等元素在晶界上的偏聚;使晶

界表面张力增加的元素将远离晶界,这称为反吸附,例如钢中的铝元素。当溶质原子的尺寸较大时,那些已经扩张了的区域,例如受拉伸的部分溶质原子的浓度较高,这些区域内溶质原子的存在所引起的附加点阵的畸变能较小;当溶质原子的尺寸较小时,压缩了的区域,例如受压缩作用的部分溶质原子的浓度较高。因此,固溶体中溶质原子可占据的位置不是均匀一致的,使某些区域浓度较高,而另一些区域浓度较低。以 Cu-Sn 合金为例,锡原子的直径比铜大,它们形成固溶体后将产生偏聚现象。锡原子在晶粒内部时,将引起显著的点阵畸变,如果锡原子移向晶界时,那么所引起的点阵畸变相对来说较小。因此,相当于作用到锡原子上的一个外力,驱使它向晶界移动,从而造成了晶界上锡原子浓度的增加。晶面上的杂质原子含量对于晶界的界面能有着显著的影响,通常这类杂质原子会使晶界的界面能降低。

因在晶界的界面上尚有空位存在,因此错排之类的晶格点缺陷及位错的情况时有发生。杂质原子有朝着晶界区域聚集的趋势,而形成了晶界分隔沉积层(grain boundary divided deposits)、扩散沉积层(diffused deposits)及粒状沉积物(granular deposits)等。

#### (1) 晶界分隔沉积层

沿晶界两侧形成的杂质原子(离子)层,称为晶界分隔沉积层。这种层的厚度由  $2\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$  不等。由于杂质原子很容易溶解在晶界中,故一般认为晶界中的结晶相与晶粒内部的结晶相大不相同。

#### (2) 扩散沉积层

当杂质原子(离子)的浓度超过饱和点时,它们将在晶界上析出(沉积),而形成另一种结晶相。这些析出物可能是扩散的,也可能是粒状的;其中扩散沉积层通常是在液相烧结(liquid phase sintering)中而产生的。

液相烧结系发生在晶界析出物的熔点低于陶瓷的烧结温度时,如果其润湿情况良好或完全润湿,液体将全部流入晶界,而将

细小晶粒完全包裹住,形成一种扩散沉积层。ZnO 变阻器就是一个典型的例子。

### (3) 粒状沉积物

当杂质原子(离子)的含量远超过溶体的饱和点,且在其熔点较烧结温度高时,杂质将以粒状形态析出在晶界上。以加了 MgO 的透明氧化铝为例,当 MgO 添加量较大时,就会有  $MgAl_2O_4$  析出于晶界上,而使得其透明度降低。

晶界特有的化学和物理现象包括如下:

(1)晶界的扩散;(2)晶界反应机构的控制;(3)晶界的电位;(4)晶界的高电阻现象;(5)晶界的结合力。

多晶材料的晶界与多晶材料的结构、性能及工艺过程密切相关。许多具有特殊功能的固体材料是借助于晶界效应而制成的,充分利用这些晶界效应就能使多晶材料具有单晶和玻璃所不具备的性能。所以现在有所谓的晶界工程,即通过改变其晶界状态,来提高整个材料的性能。关于多晶材料晶界的特征、结构、静电势、热力学性质、扩散及偏析的实验、理论与应用的研究等,日益引起材料科学界和工程界的高度重视。许多学者在这方面进行了多项研究。

晶界也是陶瓷材料的一大特点。陶瓷属于多晶材料,必然存在着晶粒间的晶界,这是单晶体和非晶态所没有的。晶界的组成和状态,直接影响到材料的性能,包括力学性能和电学性能等。许多具有特殊功能的陶瓷是借助于晶界效应而制成的,充分利用这些效应,就可使陶瓷材料具有单晶和玻璃(非晶态)所不具备的特殊性能。

## 2.5 非晶态结构的几何特征

玻璃的历史据称有 5000 年之久。人类如此悠久的创造出来的玻璃文物,其历史的变迁过程,无疑充满着在学术上很有研究价值的内容。到了 12 世纪,玻璃产品逐渐形成了一种繁荣而发达的

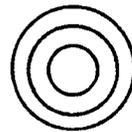
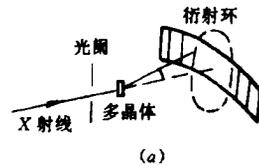
行业,出现了举世闻名的威尼斯玻璃。对于人类的进步来说,非晶态固体物质变得越来越重要了。如今,很难想象没有非晶态固体的科学、技术以及人类日常生活的各个领域的情形。

### 2.5.1 非晶态材料

属于非晶态材料的种类很多,一般来讲,是指以非晶态半导体和非晶态金属为主的一些普通低分子的非晶态材料。从广义上理解,非晶态材料还应包括传统的氧化物玻璃、非氧化物玻璃和非晶态聚合物等等。

已知晶态材料具有各种规则的晶体结构,晶体原子排列的最主要特点是排列的空间的周期性和对称性。晶体的这一根本特征又称为原子排列的长程有序,简称长程序。多种衍射实验(X射线衍射、电子衍射、中子衍射等等)都证实了这一性质的存在。

同时多种衍射实验也表明,非晶态材料是一种无序的结构,其原子排列不再具有长程有序性。非晶态结构的长程无序性是在非晶态形成的过程中就保留下来的。对于非晶态半导体来说,除了在结构上的无序性外,还存在着组分上的无序性。为便于说明,先考虑图 2-36(a)所示多晶体对单色 X 射线的衍射,可得如图 2-36(b)所示的衍射图象,是以入射线为轴的一系列明锐的同心圆环。分析表明,这种图象对



(b)  
图 2-36 多晶体对 X 射线的衍射图

应于组成多晶的晶粒在空间无规则地排列。每个衍射环是由其衍射 X 射线沿同圆的圆锥面的各个晶粒衍射结果所形成的。对于某种材料,当组成多晶的晶粒在平均尺度减小时相应的各个衍射环将变宽,并由明锐的细线变成了弥散环,而且晶粒平均尺度越

小,衍射环变得越宽。由于在每个晶粒内原子是周期性规则排列的,因此衍射环变宽的程度表示无规取向的原子周期性规则排列区域的线度。

若在上述衍射实验中,用一块非晶态材料取代了晶体,则得到如图 2-37 所示的衍射图案。这种衍射图案都是由宽的晕及弥散的环所组成的,没有表征结晶程度的任何斑点及鲜明的环。需要指出的是,图上的这种衍射环的弥散程度要比任何小晶粒所组成的多晶体大得多。这表明非晶态材料与多晶体有些类似,可以看作是



图 2-37 非晶态材料的衍射环图

由数目很多,无规则取向的小集团所组成的,而在每个小集团内部原子排列是有序的。只是这种小集团比小晶粒要小得多。因此,在非晶态材料内部不再存在长程有序,但在其很小范围内存在一定的有序,称为短程有序,简称短程序。

非晶态材料原子排列的长程无序又可分两种情况,一种是位置(几何)无序,具体指原子在空间位置上排列的无序,又称拓扑无序。另一种是成分(化学)无序,具体指多元系中不同组元的分布为无规则的随机分布。另一方面非晶态材料中原子排列的短程序,表现在每个原子的近邻原子的排列仍具有一定的规律性,呈现出一定的几何特征。在许多非晶态材料中,仍然较好地保留着相应的晶态材料中所存在的

的近邻配位情况,形成具有确定配位数和一定结构的单元。例如,在非晶硅中保留着在晶态硅中的硅四面体的结构单元;在非晶锗中保留着在晶态锗中的锗四面

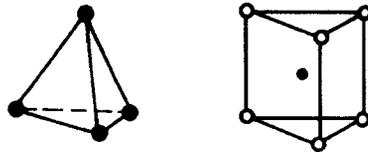


图 2-38 四面体结构和三棱柱体结构图  
a) 四面体结构 (b) 三棱柱结构

体的结构单元,这里包括特定原子周围的最近邻原子数——配位数、原子间距、键长和键角等,如图 2-38(a)所示。又如在非晶态 Pd<sub>4</sub>Si 合金中,非晶态 Pd<sub>4</sub>Ge 合金和非晶态 Co<sub>4</sub>P 合金中还保留着相应晶态合金中的三棱柱体的结构单元,如图 2-38(b)所示。但还需指出,非晶态材料中的这种短程有序的结构单元,或多或少都具有某种程度的变形。例如四面体的键长和键角有不同程度的变化范围,非晶硅中四面体的键长变化约为 5%,键角的变化约为 5°~10°。正是由于大量的这种具有某种程度变形的短程有序的结构单元的无序堆积,组成了非晶态材料的整体。因此,非晶态材料结构的主要特征是长程无序而短程有序。

### 2.5.2 径向分布函数(RDF)

由于非晶态材料的结构特征,因此由目前研究非晶态材料的主要实验手段——X 射线衍射所能得到的信息非常有限,主要是有关原子的径向分布情况,通常引入分布函数来具体地描述。

如图 2-39 所示,首先引入双体概率分布函数  $g(r)$ ,具体定义如下:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (2-35)$$

式中  $\rho_0$  表示材料的平均原子数密度,  $\rho(r)$  表示当以任一原子为中心时,在距离为  $r$  处球面上的平均原子数密度。因此  $g(r)$  表示当以任一原子为中心时,在距离为  $r$  的球面上的原子分布概率的统计平均值。当它随  $r$  的变化时即可反映出材料中距任一原子不同位置处的原子的分布情况。双体概率分布函数  $g(r)$  的强度给出了材料的有序程度。在非晶态中存在短程序,即有很确定的最近邻配位层及次近邻配位

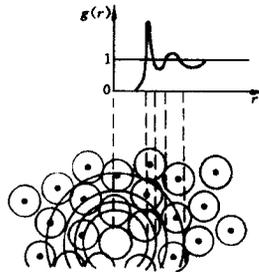


图 2-39 双体概率分布函数图

层的直接证据是在径向分布函数中出现了清晰可见的第一峰和第二峰。另一方面,非晶态中不存在长程序,这将表现在径向分布函数中第三近邻配位层以后几乎没有可分辨的峰。晶体、非晶态材料、液体和气体典型的双体概率分布函数在图 2-40 中分别给出。

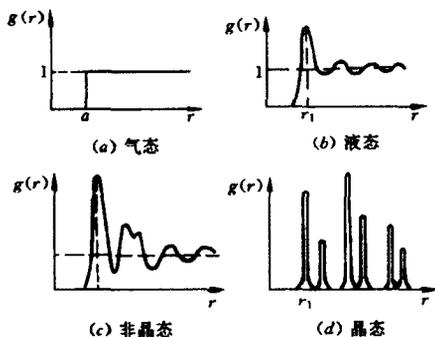


图 2-40 气、液、非晶态和晶态的双体概率分布函数图

气态是原子处于完全无序分布的典型,在材料处于气态时,各原子处于杂乱分布,其平均自由程很大。在小于平均原子间距  $a$  的范围内,不可能再有原子,此处  $g(r) = 0$ 。在大于  $a$  的区域,由于原子的无规律分布,各点的原子数密度没有偏离,即各类原子出现的概率相同,因此  $g(r) = 1$ 。

材料处于液态时,原子运动亦较剧烈,但原子间的相互作用较强,其平均自由程较短,使原子相当密集。由图 2-40(b)所示的液态金属的  $g(r)$  在某些距离以外具有较大值,即在该距离原子分布的概率大,在该处附近的原子数密度比原子平均数密度大。图中  $r_1$  处  $g(r)$  出现明锐的尖峰,  $r_1$  即对应于最近邻间距。随着距离  $r$  的增大,原子间的相互作用减弱,原子数密度很快接近于其平均值。液态  $g(r)$  的这种特点表明,尽管处于液态的原子运动剧烈,因而原子到处运动,使原子分布很不规则,但是  $g(r)$  出现一些峰值,显示出在一些距离原子的分布概率比在完全无规则的情况

下要大。该处的原子分布存在着某种规律性,即原子分布存在着短程序。

处于晶态的原子都位于晶格的格点上,形成了周期性排列的长程序。因此它的  $g(r)$  是不连续的,如图 2-40(d) 所示。所对应格点的位置,  $g(r)$  出现极明锐的峰,在格点外的位置,其分布概率为零。

非晶态  $g(r)$  的形状与液态很相似,表明其结构类似。在处于非晶态时,原子只能在平衡位置附近振动,其运动比较弱。非晶态的  $g(r)$  与液态的  $g(r)$  相比,其形状雷同,但第一峰更明锐,这表明非晶态材料中的短程序比相应液态的短程序更为突出。此外,对于非晶态金属,其  $g(r)$  的第二峰常分裂为两个小峰等。

对于各种不同的非晶态材料,虽然分布函数可以有不少差异,但是上述表示短程序的特点,为各种不同的非晶态材料的分布函数曲线所共有。

由分布函数不仅能说明原子近邻的分布状况,还可以给出原子的平均近邻数。例如由分布函数第  $i$  个峰曲线下的面积可得出相应的原子的平均的近邻数。即

$$\bar{N}_i = \int_{\text{第 } i \text{ 峰}} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr \quad (2-36)$$

对于非晶态材料,一般只有第一、第二个峰比较尖锐。例如,对于第一个峰,积分下限  $r_{1\min}$  由峰左侧峰谷的位置所决定,积分上限  $r_{1\max}$  由峰右侧峰谷的位置所决定,  $\bar{N}_1$  即为原子的第一近邻数的平均值。对于各种具体非晶态材料,正是用 X 射线衍射实验所测得的分布函数曲线来确定其结构中存在的的基本结构单元的形成及其变形范围的。

总之,大量实验事实都肯定,在非晶态材料结构中存在短程序,同时测出短程序的范围通常为 1.5~2.0nm。非晶态材料结构的主要特点是长程无序、短程有序。非晶态材料结构常被看作是均匀的、各向同性的,这与晶体的各向异性又有根本差别。这里所

说的均匀和各向同性都是指宏观而言的。熔点以下晶态总是取吉布斯自由能为最小的状态,非晶态的吉布斯自由能总是比晶态的吉布斯自由能高,所以非晶态固体总有向晶态转化的趋势。

### 2.5.3 无规密堆积和无规密堆硬球模型

非晶态材料是由气态或液态迅速冷却越过结晶而凝固形成的,因此可以想象其结构就像液态结构的冻结。正因为如此,非晶态金属的结构模型大多是原先用于液态金属的,可以想到,不同的非晶态金属的结构应该是很相似的。

现在得到公认的有关非晶态金属的结构模型是无规密堆硬球模型,这种模型最早就是用来表示液态合金结构的。在给出非晶态结构模型之前,先需要对晶态密堆积和无规密堆积有所了解。

晶态密堆积指的是,怎样才能把极多同样的硬球排列起来,使它最有效地填满空间?硬球是指这些球可相互接触;但不能重叠。极多实质上是指无穷多(指和典型的宏观固体样品中原子数可相比的数目,如  $10^{20}$  左右)。最有效的是指使球所占有的空间比例最大。三维空间的密堆积可按如下做法,把相同的球排列成每个球都有六个近邻的、球心共面的无限延展的一层,则过球心的截面就

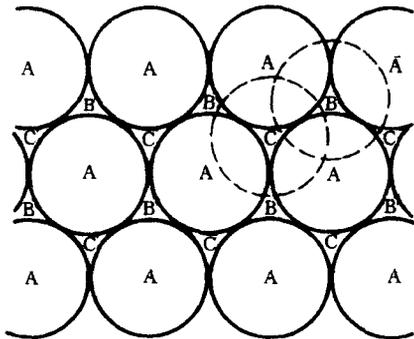


图2-41 球的晶态密堆积,从A层开始,第二层堆于其上,占据B或C位置,层序列…ABCABCABC…相当于立方密堆积,球心排列成面心立方(fcc)点阵

对应着图 2-41 的二维(平面)密堆积。现把另一同样的层放到第一层上,有两种方式可得到层间最紧密的堆积。如果球心在 A 点阵上的实线圆记为第一层,那么第二层的球心放在图 2-41 中的间隙位置(相对于 A)B 或 C 上,均可得到紧密的堆积。对于这两种情况,一层中每个球都和三个相邻层中的球接触。如果第一层为 A 点阵(即球心处在 A 点阵上),第二层为 B 点阵,那末类似的第三层,球心落在 A 或 C 点阵的点阵座之上,均可得到密堆积。如此重复可得到每个球和另外 12 个球相接触的堆积,这是最有效的三维堆积。三维密堆积的填充因子,定义为球所占据的空间比例是

$$\pi/(3\sqrt{2}) = 74.0\%$$

由于在密堆积中,附加每一层时都有两种可能的选择,存在着无穷多种填充因子为 74.0%,配位数为 12 的密堆积结构。层堆积顺序为…ABCABCABC…具有立方对称性,是面心立方结构;…ABABAB…具有六角对称性,是六角密堆积结构。无规密堆积是要求快速地把大量尺寸相同的硬球填入一表面不规则的容器中(避免采用平面,这会使球易于排列成层,从而形成晶态密堆积区域)。从得到的无序但稳定的位形,可用直接测量确定球心的坐标。

晶体密堆积的填充因子为 0.7405,而 0.637 是无规密堆积的填充因子数。这意味着用同样尺寸的球,无规密堆积的致密度(或填充空间的有效程度)大约是晶态密堆积的 86%左右。对于仅通过吸引势能而相互作用的硬球,晶态密堆积相应于位能的绝对值极小,因为这种排列给出最大的堆积密度。

现在得到公认的有关非晶态金属的结构模型是无规密堆硬球模型,这种模型最早就用来表示液态合金结构的。在这种模型中把原子假设为不可压缩的硬球,通过无规密堆积使原子尽可能紧密地堆积,在结构中没有容纳另一个硬球的空间,同时硬球的排列

也是无规则的。这与金属键无方向性是一致的。另外在硬球之间其距离大于直径的 5 倍时,它们之间只有很弱的相关性。由这样的非晶态金属的结构模型所计算出的有些非晶态金属(例如 Ni-P 合金)的径向分布函数与实测结果的主要特征很相符。存在的问题是未能出现实验所表明的径向分布函数中的第二个峰的分裂,同时其原子数密度值也还偏低。对无规密堆硬球模型成功的改进是松弛的无规密堆硬球模型。在这种模型中,以具有较实际的成对相互作用势能的球代替硬球来表示原子,即对结构进行松弛。

由这种模型所计算出的径向分布函数和原子数密度值都较无规密堆硬球模型的有所改进,能成功地解释实验所得的径向分布函数中第二个峰的分裂,所计算出的原子数密度值与实验结果也较一致。图 2-42 简略地表示了这种模型的二维情况。如图所示,这种模型也可设想为以理想的晶体结构为出发点,每个原子偏离其平衡位置,而原子

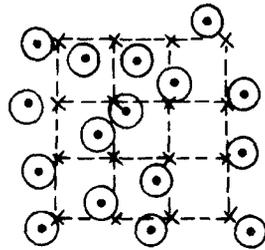


图 2-42 二维无规密堆硬球模型图

移动的方向和距离是无规则的,同时所有的原子被松弛到由它和邻近原子之间的排斥作用所确定的新位置。这样所得到的非晶态金属的结构可以认为已与原先晶体的结构无关。

与晶体结构相比较,在无规密堆模型中原子的平均配位数接近于 12,这是密堆积晶体中原子的配位数值,而且与最近邻原子之间的距离往往与计算出的晶体结构中的原子之间的距离很一致。同时,在无规密堆模型的原子之间有一些不同类型的空隙空间,这在密堆积晶体中是不可能存在的。这些空间的体积一般大于晶态密堆积结构中的四面体和八面体的孔。这些孔在有些非晶态合金的结构中可以容纳原子,例如在过渡金属——类金属合金

中容纳类金属的原子。

#### 2.5.4 非晶态材料的稳定性

从相变角度考虑,非晶态材料的制备过程,无论是在液相急冷法中,由过冷熔体转变成非晶态材料;还是在气相沉积法中由过饱和蒸气转变成非晶态材料,都是属于亚稳相之间的转变。我们知道,一个物理体系是否处于稳定状态,可由其能量是否是极小值来确定。同样,一材料是否处于稳定状态或是处于稳定相,要由其热力学能是否是极小值来确定。例如,在液相急冷法中,处于高温液态的过热熔体属于稳定相,经过急骤降温成为过冷熔体,由于其能量未充分释放,其能量要比相应的晶态来的高,因此是热力学的亚稳态。但在材料内部仍保持了平衡状态,处于平衡的亚稳态,即成为亚稳相。当温度继续降至玻璃转变温度时,开始形成非晶态材料,与液态相比,虽然在结构上变化甚少,但在材料内部已不能达到平衡状态,属于不平衡的亚稳态,即仍然为亚稳相。因此,一般非晶态材料

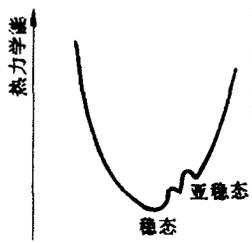


图 2-43 稳态与亚稳态图

由于其形成的过程,如图 2-43 所示,其热力学能不是最小,而是一个大于最小值的极小值,而材料相应的晶态热力学能才是达到了最小值。因此,非晶态材料从其结构上考虑是处于一个亚稳态或是亚稳相,相应的晶态才是稳定态或稳定相,而非晶态材料的形成过程是亚稳态或亚稳相之间的转变过程。

在适当的条件下,非晶态材料就要向能量较低的亚稳态(仍属于非晶态)或稳态(即晶态)转变,其中向能量较低的即较稳定的非晶亚稳态的转变过程称为结构弛豫,而向能量最小的稳态即晶态的转变过程,称为结晶或晶化,也就是说非晶态材料存在一个稳定性的问题。这里还应该指出,非晶态固体是一种冻结成的固态,即

在许多这样的固体中(例如所有普通的硅酸盐玻璃)温度,特别是压力所引起的连续的结构变化,能够被冻结住。

非晶态材料的结构弛豫发生在整个材料制备、退火及使用的过程中。刚制备完的非晶态材料,例如非晶态合金,通常称为处于淬态。在常温常压的条件下,或加热到一定的温度进行保温退火,随着结构弛豫过程的进行,合金的许多性能将随时间而变化,最终会达到另一种亚稳态。在弛豫过程中,非晶态材料并未发生结晶,不是亚稳态向稳定态的相变,也不产生新相,只是在微观上发生了结构的松弛,能量得到了一定程度的降低。在弛豫过程中,总伴随着材料许多性能的变化,为了获得性能比较稳定的非晶态材料,需要研究合适的退火工艺,用以改善和稳定材料的性能。例如非晶态合金可以在玻璃转变温度附近,在不发生结晶的前提下进行退火。在结构弛豫过程中,非晶态材料的物理性能的具体变化是多种多样的。有些物理性能的变化是可逆的,也有些物理性能的变化是不可逆的,还有一些物理性能的变化对于有的材料是可逆的,而对另外一些材料又是不可逆的。一些描述性能的物理量的变化,有的是增加,有的是减少,而有的却是有时增加有时减少。例如,有些非晶态合金在弛豫过程中,体积、扩散系数和超导转变温度减少,而粘滞系数和导热系数却增加,但其比热容、电阻率和杨氏模量等物理量则有时增加,有时减少。

一般结构弛豫过程发生在温度不太高的情况下,而当温度较高时,由于温度的升高,使原子的扩散能力增加,原子可以克服势垒而重新排列,材料可以从非晶态转变为晶态,即发生结晶或晶化。经过晶化后,非晶态的许多性能会发生十分显著地变化,而某些原有的优良性能将会消失。例如,非晶态合金的高强度、良好的抗腐蚀性、软磁性、抗辐射性能等,在晶化后一般会丧失。因此,必须设法防止晶化的发生,增加其稳定性。非晶态材料的稳定性越好,就能保持其优良性能的时间越长,其使用就会越广泛。由于稳定性的问题,使对于非晶态材料的使用条件提出了一些限制。例

如材料的使用温度问题,非晶态材料的使用寿命与使用温度很有关系。例如非晶态  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  合金,人们推算出,它在  $175^\circ\text{C}$  下其使用寿命可达 550 年,而在  $200^\circ\text{C}$  下其使用寿命仅为 25 年。这样对于每种非晶态材料在应用时,就有一个使用寿命与工作温度的全面考虑的问题。

许多非晶态材料,例如大多数非晶态半导体和非晶态合金,若以通常的速度加热,当达到某一温度时将开始出现晶化,这一温度称为晶化温度。晶化温度是表征非晶态材料性能的一个综合性参数,不同材料的晶化温度相差极大。晶化温度的高低可以作为非晶态材料稳定性的一个指标。一般,晶化温度高的材料,其稳定性较好。

有一些办法可以提高各种非晶态材料的晶化温度,以增加其稳定性。例如,由过渡金属和类金属组成的非晶态合金,由于类金属原子与过渡金属原子之间的相互作用强,因此类金属的含量在一定程度上的增加将提高材料的晶化温度,增加其稳定性。又由研究表明,由半径不同的原子的混合组成的体系比半径相同的原子组成的体系有较低的吉布斯自由能,因此原子的尺寸差大将显著地增加非晶态材料的稳定性等等。例如,非晶态  $\text{W}_{35}\text{Mo}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_5\text{Ni}_5\text{P}_6\text{B}_6\text{C}_5\text{Si}_3$  合金是一种晶化温度比较高的材料,其晶化温度约为 1225K。

同时,一些外界因素也会对非晶态材料的晶化温度产生影响。例如光照射或外加电场可以加速一些非晶态半导体的晶化,而中子辐照可以提高一些非晶态合金的晶化温度,增加其稳定性。

另外,有些非晶态材料部分地晶化,也会获得一些新的卓越特性。普通的氧化物玻璃,通过控制其晶化条件,可以转变成具有许多优良性能的微晶玻璃,就是一例。同样,非晶态合金和半导体在微晶化后,也可以获得一些新的特性。例如目前有一类非晶硅太阳能电池就是利用氢化微晶硅材料而制作的。

## 2.6 相图和相图化学

相是指物质所处的特定状态。粗略说来,有气、液、固三种相,稍微仔细一点,还应再加上正、负离子彼此离解但总体保持电中性的等离子体相和分子取向有序但质心位置无序的液晶相,等等。在一定的外界条件(如温度、压力等)下,物质的某种状态能量最低,它就是热力学平衡相。有时,两个或两个以上的相可以同时共存。把平衡相的界限用图表示出来,这就是相图。

相图又叫平衡图,或状态图。它是处于平衡状态下对物质的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。原则上,相图可以用成分和任何外界条件为变量来绘制。然而除温度  $T$ 、压力  $p$  以外的外界条件,如电场、磁场等,在一般情况下,对于复相的相平衡不发生影响或其影响很小,所以相图通常是以组分、温度和压力为变量来绘制的。

现代科学技术对材料的要求是多种多样的,但目前只有少数几种纯元素能够作为材料加以应用,如锗、硅、金刚石、五金(金、银、铜、铁、锡)、铅、铝等,同时有的还必须添加合金化元素用来提高其性能。而实际上所利用的材料主要是由两种或两种以上的元素所组成的。这样就要弄清楚组元之间的组成规律,要弄清楚什么成分在什么条件下能形成什么相,因而相平衡关系的研究就成为解决材料问题的理论基础。

### 2.6.1 相律

相律的方程式为

$$P + F = C + 2 \quad (2-37)$$

式中  $P$  是在平衡时存在的相数,  $C$  是描述体系所需的组分数,  $F$  是由温度、压力和存在的各物相的组成所给的自由度数或独立变数的数目。

相数是体系中物理、化学性质不同,并能机械地可分离部分的

数目。每个相自身是均匀的。

一个体系的组分数是较难想象的。它是在体系的不同物相中能够独立变易的成分数。也可认为是为了完全地描述存在于特定体系中的各物相的组成所需要的最少成分数。举例如下：

1. 一切晶形的硅酸钙可认为是由  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  按不同的比例组合而成,即使存在着  $\text{Ca}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{O}$  三种元素,仍然属于  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  二组分体系。

2.  $\text{MgO}$  体系是一个单组分体系,至少在达到熔点  $2700^\circ\text{C}$  以前是这样,因为  $\text{MgO}$  的组成总是固定的。

体系的自由度数是温度,压力和物相组成中独立可变因素的数目,也即是为了完全定义体系必需确定的上述变量的数目。

相律只适用于平衡状态。但实验上判断体系究竟是否处于平衡状态往往是困难的。然而下面几条判据有助于人们作出正确决定：

1. 保持所有其他的变量恒定,体系中的物相或物相的集合是否随时间而改变? 如果随时间而改变,可以肯定地说还没有达到平衡,但是反过来说并不一定正确。

2. 动力学稳定但热力学不稳定的例子是在室温和在加压下生成的金刚石。高压下,金刚石比石墨要稳定,然而当金刚石在高压下一旦制得后,压力可以减小而不会有可以觉察的速度使金刚石再转化为石墨。

虽然我们讨论的相图仅限于平衡相图,但是必须着重指出,实际在工业材料中,绝大部分相都处于亚稳态。由于这种状态决定于温度,压力和其他条件的连续变化,因而构成了一个比平衡相图更为复杂的体系。尽管亚稳相图比平衡图更重要,但是,至今人们还未能明确其定量关系,更谈不到广泛地测定和预测。近 10 年来,由于非晶态材料和急冷技术的出现,亚稳相和亚稳相图的研究已成为一个值得重视的方向。

## 2.6.2 固溶体

所谓合金,通常是指金属-金属,金属-非金属之间通过熔炼或其他的手段使其化合的一类固体材料,在中国古代这叫做齐。人为掺入的有益的元素称为合金元素或组元。合金中那些化学成分和晶体结构完全相同,且其界面相互分开又彼此独立存在的均匀组成部分,称为合金相。按照通常的分类,合金相分为固溶相和中间相两大类。

固溶体又称为混晶。固溶体存在着广阔的固溶区范围,同时不符合化合物的定组分定律。固溶体主要有三种形式:置换式、间隙式和缺位式。

置换式固溶体是溶质原子在晶体点阵中统计地替换其溶剂原子。凡与溶剂具有相同的结构、相近原子半径和化学性质的溶质,都容易形成置换式固溶体。如  $\text{Cu} - \text{Au}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaCl} - \text{LiCl}$ ,  $\text{CaSiO}_3 - \text{SrSiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3 - \text{BaNbO}_3$  等体系。

对于间隙式固溶体,溶质原子不置换溶剂原子,而是分布在溶剂原子所形成的晶体点阵的空隙中。原子半径较小的元素,如  $\text{H}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{B}$  等元素,容易成为间隙原子,  $\text{C}$  原子溶在  $\gamma - \text{Fe}$  中的奥氏体即是一例。

缺位式固溶体是在化合物的基础上形成的。在晶格中,第一个组元的原子仍占据着正常位置,而第二个组元的原子有某些位置空着。这种固溶体在合金和氧化物的体系中都有出现,特别是过渡元素( $d, s$  电子的能级存在交叠时)的氧化物尤为常见。如具有  $\text{NaCl}$  型的氧化钛晶格中存在着相当大的结构空位,无论是钛离子或氧离子,其所占据的结点都有空位。所有这三种固溶体都有一个共同的特点,就是作为固溶体,其中第二组分(溶质)的原子在第一组分的晶体中的分布是完全无秩序的。如果考虑到两种组分互溶的程度,那么又可能有两种不同的情况:

1. 两种组分可以以任何比例互溶,就好像水和乙醇一样;在这一种情况下,生成的是连续固溶体。

2. 两种组分的互溶是有限度的,在 A 的晶格中只能容纳有限数目的 B 原子;在 B 的晶格中亦只能容纳有限数目的 A 原子。在这一种情况时,则只能生成有限固溶体。这种有限固溶体在结构上,和相应的纯组分的晶格相同,只是晶格参数略有不同;在组成上,直接和纯组分毗邻,有时称这样的固溶体为初级固溶体。

当生成连续固溶体时,根据液相线的变化方向,可以有三种类型的状态图:

1. 在一个组分附近,液相线上升,而在另一组分附近液相线则下降,或者说,加入一种组分使体系熔点升高,而加入另一种组分则使熔点降低。这种类型的状态图,如图 2-44 所示。在这种图形上没有最高点或最低点。

2. 加入后一种组分都使熔点升高,因而当液相线离开纵轴时总是上升的。这时在图形中将有一个最高点,如图 2-45 所示。

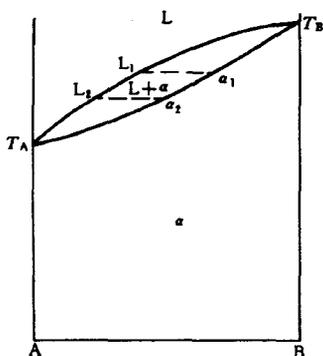


图 2-44 没有极点的连续固溶体状态图

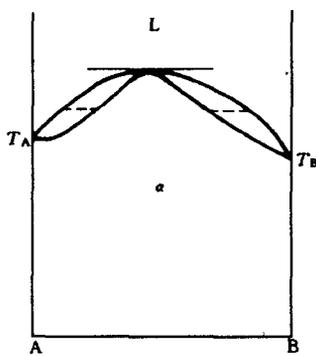


图 2-45 具有最高点的连续固溶体状态图

3. 在任一纯组分中加入第二种组分都使熔点降低,显然,这时的液相线将下降而在图形中要出现最低点,如图 2-46 所示。

在以上三种图上,温度较高的曲线都是表示固-液相平衡时

液相组成的液相线,而温度较低的则是相应的表示固相组成的固相线。如前所述,处于平衡状态的固、液两相的组成可以由在相应温度下的结线联结起来。图 2-44 及图 2-45 和图 2-46 中的一些水平虚线段就是这样的结线。显而易见,这里的固相组成也和液相组成一样,是随温度变化而改变的。

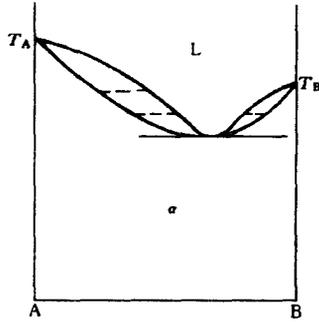


图 2-46 具有最低点的连续固溶  
体型状态图

从这些图中还可以看到,当固、液相线上有最高或最低点时,液相线上的最高(低)点必须和固相线上的相应点重合;其次,在一定的温度范围内,在相同的温度时将有两段结线,也就是说将有两组不同的固液相平衡。最后,当温度趋向最高(低)点时,上述两段结线将愈益接近,而且每一段的长度也渐渐地缩短,最终两段结线的四个端点(也就是处于固液相平衡的两种固相及两种液相的组成)将合而为一,在最高(低)点处重合。同时,通过该点的水平线将同时和固相线及液相线相切。相应于切点成分的合金,融化与凝固是在同一个温度下及固体与液体成分相同的情况下进行的。

无论有没有最高(低)点,固相总比液相含有较多的加入后使体系熔点升高的组分。

根据相律,处于均相区的体系之自由度为 2,这是和图形的几何性质完全一致的。但是处于两相区时,体系的自由度数就降为 1 了。那么这时的图形有什么特点呢?两相区的面实质上是结线随温度而移动时的轨迹。这种面是由结线扫描出来的。由于其组成相当于结线中任何一点的体系必然分裂为两相(两相的状态分别由结线的两个端点来表示)。由此可见,这种面实际上并不表示

相的状态(温度、压力、组成等),或者说要通过包围它们的线(液相线、固相线等等)来表示体系中各个相的状态。不仅在这里,而且在任何状态图中,结线及其衍生的图形(线、面、体等)都具有这一特点。

当生成有限固溶体时,也即是固态分裂为两种不同组成的相时,就会有两种类型的状态图:

(1)任一纯组分中加入其他组分都使液相线降低为低共熔型有限固溶体状态图,如图 2-47 所示。

(2)加入一个组分使液相线降低而加入另一个组分使之升高的转熔型有限固溶体状态图,如图 2-48 所示。当固相分裂时,固(液)相线不可能是有最高点的那种形式,所以没有第三类生成有限固溶体的状态图。

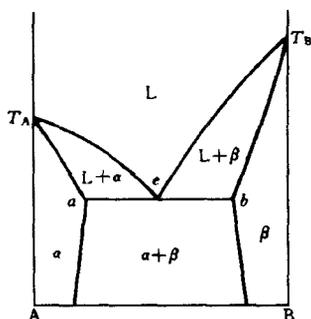


图 2-47 生成低共熔型有限固溶体状态图

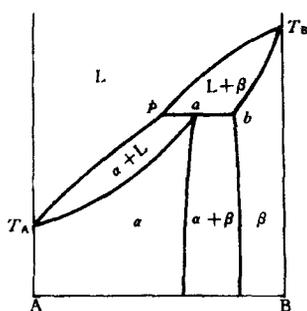


图 2-48 生成转熔型有限固溶体状态图

如果一个体系的熔点足够高,而在固态时又有可能互溶的话,那么它在固态时的状态图,如图 2-49 所示。也就是说,随着温度的升高,两个组分的相互溶解度将逐渐增加,在最后一可到达一个最高临界点,在这点的温度以上,体系成为连续固溶体。而在此点温度下,总组成处于两相区的体系将分裂为两个相。它们也都是固

体,只是组成不同。平衡时这两个不同的组成也可以用结线联结起来。如图 2-49 中的  $ab$  线就是这样的结线之一。显然,所谓临界点( $k$ )所表示的也就是结线长度趋近于零,而此时的相组成趋向一致。临界点温度的高低因体系不同而各异。如果在达到临界温度以前体系已经熔化,就会出现前述生长有限固溶体的情况。

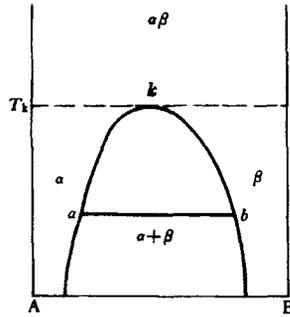


图 2-49 有上临界点的固态分裂示意图

### 2.6.3 中间相

合金相的另一类是中间相,也称为金属互化物。中间相一般在平衡相图的中间成分区域内形成,它因此而得名。中间相就是指它的晶体结构和任何组元或终端固溶体都不相同。由于中间相的存在,相图的构成往往就复杂得多了。现在只讨论从液相直接变到固相的情况。

从液相直接变到固相,液相线的形状有一个最高点。这是说,任何一个组元加进去只会降低它的熔点。如果两组元结合的亲和力很大,则液相线在中间相的最高点有可能大大地超出任何组元的熔点。

凡从一种相直接变化到另一种相,而在其相变过程中没有发生成分的变迁,则这一种相变叫作同成分相变。从液相到中间相的形成是同成分相变。必须指出,这里所指的成分变迁是相的成分变迁,而不是合金的总体成分的变迁。在这个意义上,纯金属的熔化是同成分相变,多形性变化也是同成分相变,在互溶系统中,液相线与固相线的最低点的相变是同成分相变,但是在共晶系统中在共晶点的相变是非同成分的相变。

同成分相变中的中间相的典型相图,如图 2-50 所示。

中间相的液相线和固相线都有一个最高点,而两条线在最高点以切线相遇。当中间相越稳定时,液相线和固相线的陡度越显著,但从热力学来考虑,并不允许在最高点有一个突变点。

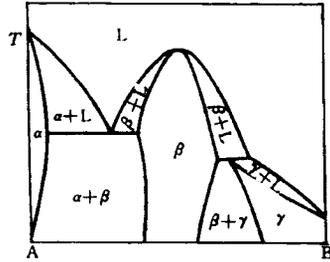


图 2-50 同成分相变中的中间相的典型相图

由于中间相有一个最高点,其两旁必有其他的反应才能与组元联系起来。这里说,两旁必然有共晶反应或包晶反应。如右图所示,

左边是共晶反应;右边是包晶反应。这个关系也适用于一个相图有几个中间相的情况。

中间相是否必然有一个均匀范围,还是也有可能存在于单一的成分?这两种情况都可能发生。

这里有个基本概念的问题,是否这些中间相是化合物呢?当然,在合金系统中我们通常是称之为金属间化合物的,在某种意义上说,这只是一个定义的问题。某些显著的化合物如氧化铁就有可能溶入一定数量的组元元素。一个化合物而能溶入组元元素是同普通理解的化合物必须服从整比的概念不相容的,然而这又如何同没有形成化合物的固溶体区别开来呢?况且一种化合物可能在其晶格上缺少若干个原子;或者反过来,也可能在间隙位置上加进了间隙原子,因而可存在一定的成分范围。

依照旧的原子理论,化合物与固溶体的区别是很显然的,两种元素组成的一种化合物就意味着这两种元素的原子构成了一种分子。在这里分子的概念也帮不了什么忙,因为我们只能在气态和液态观察到分子,在固态的情况下,除了有机化合物外,并没有分子的存在。

由此可见,金属间互化物的组成规律已超出了普通所理解的

化学规律之外。中间相往往有一定的均匀范围。相图上液相线的最高点不一定表示化合物的理想配比成分；而且还有这样情况，结构上的配比成分不一定就包含在这个相的均匀范围内。

这里表示了中间相的组成规律基本上有别于一般化合物的组成规律。在一般化合物中，其组成的元素是存在着一定的成分比例的，这是18世纪后期道尔顿定比定律的胜利，从此诞生了近代的原子学说。这个定律统治了化学界近一个世纪。虽然当时贝陀立(Berthollet)就强烈反对过，说化合物的成分是可变的。直到本世纪初期，人们才发现，金属互化物的组成是不依照理想化学配比成分的。这类化合物叫贝陀立体，这两个名称到现在还延用着。

从二元及二元以上的相图中所出现的中间相，可依照其所受控制的主要因素而可分为三大类，这三个主要控制因素就是电化学因素、尺寸因素和电子因素，它们控制着中间相结构的稳定性。

### 1. 电化学化合物

所谓电化学化合物指的是由有强烈的正电性的元素和有强烈的负电性的元素所组成的化合物。它们的成分服从于原子价定律，而就一般而论，它的固溶度范围很小。由于它们服从普通的原子价定律，因此有时又称作正常的原子价化合物。电化学化合物包括从离子键化合物过渡到金属键化合物的一系列化合物，而其键的类型也是从接近完全的离子键到离子-共价键，从共价-离子键到完全共价键以至于金属键的范围内变动，其电化学性质则呈现出从离子导体、半导体直至金属导体的一系列变化规律。

### 2. 尺寸因素化合物

尺寸因素化合物是指这一类化合物，其组成的主要指导原则是两种原子的尺寸大小的比例。它们的键的类型主要为金属键。

尺寸因素化合物分间隙型和置换型两大类。当间隙原子半径与金属基质原子半径之比等于或小于0.41时，间隙原子被填入基质金属点阵间隙中，它不引起点阵类型的改变，也不引起点阵的畸变；当间隙原子半径与金属基质原子半径之比大于0.41而小于

0.59 时,便形成间隙(式)化合物。

当组元 A 的原子半径与组元 B 的原子半径之比约为 1.2:1,且合金相为  $AB_2$  型时,其结构又与化合物  $MgCu_2$ (立方结构)、 $MgNi_2$ (六角结构)、 $MgZn_2$ (六角结构)中的一种同构,则把这类化合物称为拉夫斯(Laves)相。它是十分重要的尺寸因素化合物。

### 3. 电子化合物

1926 年,人们在研究 I B 金属(Cu, Ag, Au)与具有 2 价、3 价、4 价的金属形成的合金(如 Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn)时发现,它们的相图都具有按顺序为  $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$  结构的相。而且这些相又都具有相同的电子密度,也就是合金组元价电子数之和与组元总的原子个数的比值相等。例如, Cu-Zn 系  $\beta$  相与 CuZn 化合物相对应,电子的相对密度为 1.5, Cu-Al 系的  $\beta$  相对应化合物 CuAl, 电子的相对密度也为 1.5 等等。这种化合物的形成规律受电子密度这一因素的控制,因此称为电子化合物。过渡金属,第 I 族金属同第 II 至第 V A 族金属化合,大多数能形成电子化合物。

由于中间相的种类繁多,其化学键的类型、晶体结构、电子能带结构也异常复杂而丰富。在物理、化学、力学性质方面呈现出一系列的属性,这使得它们在现代科学技术中具有十分重要的理论研究和实际应用的价值。现在人们越来越不习惯笼统地称呼中间相材料了,取而代之的是以超导材料、磁性材料、贮氢材料、超硬材料、形状记忆材料、超弹性材料等等称呼。现代科学技术的迅速发展,对中间相材料的性能(如超导性、磁性、贮氢性、超硬性、形状记忆性、超弹性等)提出新的更高的要求,而在这一领域一旦有新的突破,又必将推动现代科学技术向更高水平飞速发展。

#### 2.6.4 二元系相图总论

我们讨论了固溶体,又讨论了中间相,这些都是一个复杂相图的可能组成部分。有必要再进一步来讨论这些变化单位是怎样在一个复杂相图中联系起来的。

根据相律,处于均相区的体系之自由度数为 2,是一个二变

系。在相图上由任何形状的面积来代表,充塞于相邻一些二相区所没有占据的空间。从原则上讲,每一个相应该有一个面积,虽则有时这个面积可以狭小到只剩一条单线。但在处于两相区时,体系的自由度数就降为 1 了,是一个单变系。在相图上两相区的面积可由一对共轭边界线来代表。边界线的任何一点通过(等温)结线与一边界线的共轭点相连接。首先,二相区必须有一个温度范围,两条边界线当然必须包括着同一个温度范围;其次,二相区必须有一个成分范围。最普通的形式如图 2-51(a),其他的形式见图 2-51(b),(c)和(d)。在图(b), $\alpha + L$  二相区的两条边界线一端相遇于一个同成分的可变点(熔点),其在另一端与三相平衡等温线相遇。在这一图上的  $\alpha + \beta$  区,在无其他条件限制下,两条边界线的下端可假定为延伸到绝对零度的温度。图(c)表示, $\alpha$  和  $\beta$  单相区无限窄,因而在  $\alpha + \beta$  二相区的边界与纯组元的成分线相重合。图(d)表示二相区会合于一个临界点的情形。

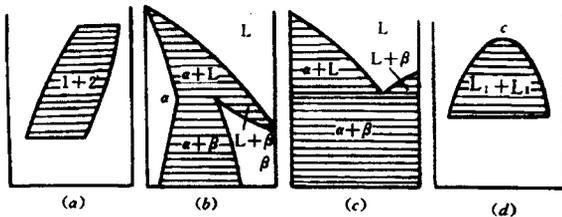


图 2-51 二元系相图

三相平衡体系是一个不变系,在相图上由一水平直线来代表,水平直线的两端各与两个单相区相遇,而直线上的某一点则与另一个单相区相遇,每一条三相等温线总共有三个二相区在其上下。

三相平衡可分为两大类:

第一类是共晶型。两种互不相溶的组元组成一个共晶系统,图 2-52 是典型的共晶系统相图。

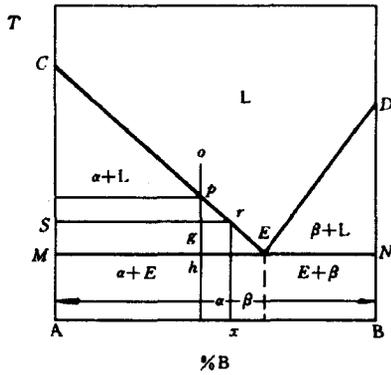


图 2-52 典型共晶系统相图

这里  $\alpha$  代表组元 A 的相,  $\beta$  代表组元 B 的相。纯 A 的熔点在 C, 由于加入了组元 B 的原因, 熔点沿着 CE 线随成分变化而逐渐下降, 直到 E 点。同样, 纯组元 B 的熔点也沿 DE 线下下降直到 E 点。在 E 点, 两相同时结晶下来, 这是共晶系统之所以命名的由来。E 点叫作共晶点, 其熔点最低, 英文 eutectic 也就是易熔的意思。

这个相图中有一个单相区, 这就是液态 L; 三个二相区, 就是  $\alpha + L$ ,  $\beta + L$ ,  $\alpha + \beta$ 。前两个二相区是液相和固相共存的区域, 后一个是一个固相和另一个固相共存的区域。

以下分别介绍图上的液相线、固相线与共晶线。

在实际情况下, CE 与 DE 这两条线不一定要求是直线。

从 E 点向下的垂直线, 只是表示在这条线上的相, 其成分是共晶成分,  $\alpha$  和  $\beta$  可同时结晶下来, 在显微镜下观察到的是两相密切混合的组织。实际上,  $\alpha + E$  和  $E + \beta$  都是  $\alpha + \beta$  的两相合金。

在共晶成分以前的区域, 叫作亚共晶区域, 在共晶成分以后的区域, 叫作过共晶区域。哪一个在前哪一个在后, 当然要看相图上是哪一个组元放在左端, 并没有一定的限制, 习惯把常见的组元或

重要的组元放在左端。

$CED$  组成液相线,  $MEN$  组成固相线。这两条线都很重要。在所有的相图中, 凡是某一条线以上的都是液态, 这条线就叫作液相线; 凡是某一条线以下都是固态, 这条线就叫作固相线。在液相线和固相线之间的区域是液态和固态共存的区域。

$MEN$  这条线叫作共晶线, 又叫共晶等温线, 也叫共晶水平线。这条线代表三个相  $\alpha, \beta, L$  共存于一个温度——共晶温度。因此这条线必须是一条水平直线。

第二类是包晶型。在共晶系统中, 当温度下降时, 一种液相变为两种固相,  $L \rightarrow \alpha + \beta$ 。现在来讨论一下相反的情形, 即当温度上升时, 一种固相变成一种液相和另一种固相的情况。这个反应叫包晶反应。如图 2-53 所示, 在液态完全互溶, 在固相为包晶型的有限固溶体。在包晶反应温度  $t_p$  时,  $L +$

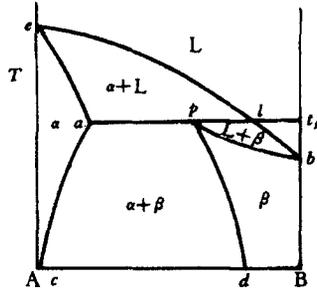


图 2-53 包晶体系图

$\alpha \rightleftharpoons \beta$  三相处于平衡状态,  $p$  为三相点, 当成分处于  $ap$  范围的合金冷却时, 首先析出的是  $\alpha$  固溶体, 当温度降至  $t_p$  时, 成分为  $l$  的剩余液体与固溶体  $\alpha$  相相互作用形成  $\beta$  固溶体。当合金全部结晶后, 物质是由  $\beta$  固溶体包着  $\alpha$  固溶体所组成, 因而称为包晶反应。在固态也存在着类似的反应, 这种反应称为包析反应, 即  $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ 。

在构成复杂的相图中, 可综合出下列原则:

1. 单相区和单相区的相遇, 只能在单一点(同成分的变化点)相遇, 决不能沿一条边界线相遇。
2. 相邻的两个单相区之间必须隔离着一个包含着这两个单

相的二相区。

3. 从每一条三相等温线出发,必须有三个二相区,就是说,必须有六条边界线。

4. 两条三相等温线之间,必须有一个二相区,假定两个三相平衡中有两相是共存的。

5. 二相区的边界线延伸出去必须伸入连接三相等温线的二相区内,决不能伸入单相区内。

分析一个复杂的相图可以先这样考虑:任何二元相图是由一群不变平衡关系所组成的,这些不变平衡关系的确立决定了一切单变平衡的存在及其所在的大概位置。所谓不变平衡关系是指熔点、沸点、组元的同素异形体变化点、中间相的同成分变化点,以及由等温反应线所代表的三相平衡点等,还应该加上两相平衡的临界点。确立了不变平衡的位置以后,余下来的二相区往往只能有一种可能的布局了,虽然二相区边界的确切位置还必须靠实验来决定。

### 2.6.5 三元系相图总论

顾名思义,三元系是有三个组元的系统。如果  $c_A, c_B, c_C$  各为组元 A、B、C 的浓度,

则 
$$c_A + c_B + c_C = 1$$

因此,必须有两个独立变量来决定一个三元系的成分;换句话说,必须有一个二维空间来描绘三元系的组分关系。

三元系的组成部分是一些所谓结构单位,这些结构单位的特征可归纳如下:

1. 单相平衡,由任何形状的空间来代表,其边界为二相区的曲面。

2. 两相平衡,由两个共轭面所包括的空间来代表。共轭面由结线联系着,结线的两端就是共轭相的成分,如图 2-54(a) 所示。如果两相间有同成分相变,则二相区的界面将在一点相遇,如在纯

组元的熔点[图 2-54(b)],或在中间相的同成分熔点[图 2-54(c)],这些点往往是温度的最高点或最低点。

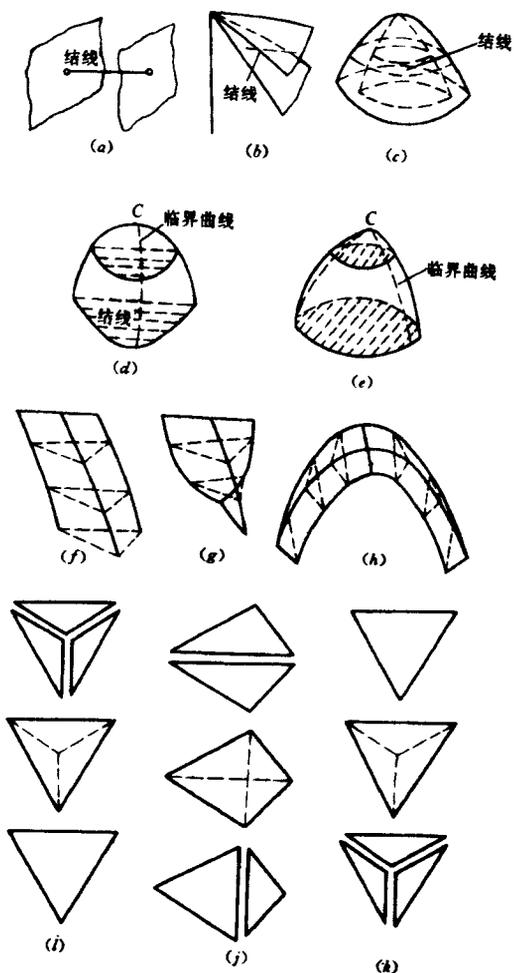


图 2-54 三元系相图

二相区可能在一个临界点汇合,这个临界点可能处于空间图的一个二元面内[图 2-54(d)],也可能处于三元空间内[图 2-54(e)]。这个临界点本身代表两相共存的最高温度或最低温度,因此临界点必须是最高点或最低点。还存在一条临界曲线,这是一系列相继等温面上结线长度缩减为零的这些点的轨迹。

3. 三相平衡,由三条共轭曲线所限制的空间来代表,这些共轭曲线到处由结三角联系着。这个空间可在一个最高温度或最低温度终止于一条水平直线上。这条水平直线可能是一条二元三相等温线[图 2-54(f)],也可能在空间内[图 2-54(g)],另外也可能在二元截面内[图 2-54(h)]。这个三相平衡的空间也可能终止于最低温度或最高温度的一个最后的结三角,与四相反应平面相接[图 2-54(f)]。

4. 四相平衡,可由下列三种结构的任何一种来代表。在第一类四相平衡,一起包括四个相在内的三个三相区从较高温度下来趋向于一个三角形反应平面,一个相消失,然后一个单一的三相区下降到较低的温度去[图 2-54(i)]。属于这一类的反应主要有三元共晶反应  $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$  和三元共析反应  $\alpha \rightarrow \beta + \gamma + \delta$ 。

在第二类四相平衡,有四个相在两个三相区内,这两个三相区有两个相是公共的,从较高的温度下降而沿着一条公共结线连接起来,由此组成一个不规则的四边形,而四边形的四个顶角就是这四个相的成分。反应可由四边形区分为两个结三角的(这个)过程来代表。这两个结三角的相对的两相是公共的,此后这两个结三角下降到较低的温度[图 2-54(j)]。在这一类的反应中,已讨论过  $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$  这个反应,这一类的反应都没有特殊的名称。

第三类四相平衡在[图 2-54(k)]中表示。一个三相区从较高的温度下降而在一个三角形反应平面等温地分裂为三个三相区。在反应平面上,第四相初次出现,这是三元反应的包晶型,  $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$  这个反应也许是最常见的,  $\gamma$  是非同成分熔化的一个中间相。第三类四相平衡的反应并没有特殊的名称,但是把上面

这个反应称作三元包晶反应而把  $\alpha + \beta + \gamma \rightarrow \delta$  这个反应称作三元包析反应, 似乎在逻辑上是合理的。

把结构单位综合成一个完整的相图可有各种各样的形式。但下面这些原则是应该普遍遵守的。

(1) 单相区彼此只能于单相点相遇, 这就是温度的最高点或最低点。

(2) 单相区之间由二相区分隔着, 这代表这两个相的共存区, 因此单相区的界面往往就是二相区的界面。

(3) 单相区与三相区一般只能沿一些非等温线相遇。

(4) 单相区与四相反应平面只能在一些单相点相遇。

(5) 二相区一般只能沿一些非等温线彼此相遇。

(6) 二相区之间由单相区和三相区分隔着, 这就是说, 二相区由单相区和三相区的界面所包围。

(7) 二相区与三相区在划线的界面相遇, 这些界面就是极限结线。

(8) 二相区与四相反应平面在一些单一的等温线相遇, 这些等温线就是极限结线。

(9) 三相区与三相区只能在四相反应等温面相遇。

(10) 三相区与三相区之间由二相区分隔着, 这些二相区所包含的两相就是相邻三相区所公有的两相。

以上这些条件可综合如下:

一个代表一定数目的相的平衡相区, 其相邻的相区只能是代表比这个相区的相多一个或少一个相的平衡相区。

这个结论是具有普遍性的, 它适用于二元系, 三元系以至多元系。应该理解, 代表不变平衡关系的等温线和等温面在这里也作为相区来对待。

### 2.6.6 相图与新材料

新材料的探索可归纳为以下三个方面: 第一, 根据某种理论设想, 晶体的结构类型以及组成元素来寻找一种符合某种特殊性能

要求的新材料。其次,在某种性能较好材料的基础上,用元素置换(全部或部分)的方法,组成以某一种材料为基的固溶体,以期改善和提高材料的性能。第三,用现有材料研究它在其他领域中的应用。

现仅就探索新材料与相图研究的密切联系归纳如下。

1. 在二元或多元体系中可能出现具有不同结构的新化合物。每种化合物都具有它自己独特的性能,所出现的化合物是寻求新材料的广阔天地。同时也只有在研究新相随成分的连续变化过程中,才有可能准确地确定新化合物的成分及其存在的范围。特别是对存在着非整比成分化合物的体系中,其化合物不在理想成分处,这种情况在金属合金体系中会经常遇到。

2. 根据某种离子基团或成分的特性,以它为骨架,可组成复盐,也可探索新型材料。对于这种情况,也应该首先研究相图,寻找这一系统内存在的化合物和固溶体,作为探索的对象。如  $\text{IO}_3^-$  基团具有未成键的电子对,当形成不具有对称中心的晶体时,常具有较强的热电、压电、电光等性能。 $\alpha\text{-LiIO}_3$  与  $\text{KIO}_3$  的非线性光学性质,  $\text{NH}_4\text{IO}_3$  的热电性、光电性、铁弹性等性能都是令人感兴趣的。

3. 根据所需要的结构类型进行探索,从这一方面探索新材料的最成功的例子是对半导体新材料的探索。元素的半导体材料(主要是 Ge, Si 等)具有金刚石型结构,原子之间靠共价键相联系。由于不同元素原子之间的作用力不同,其作用力按金刚石、硅、锗、灰锡顺序递减,其禁带宽度也随之递减,以适应各种不同的需要。由于现代工业的不断发展,对半导体材料提出了更多更高的要求,为了从具有类似于金刚石型的闪锌矿( $\text{ZnS}$ )立方结构中寻找新的半导体材料,曾对 III ~ V 族, II ~ VI 族元素的相平衡图开展了广泛的研究,从而找到了具有良好半导体性能的金属间互化物,如 GaAs, InAs, GaP, ZnTe 等。

相图是材料发展和生产的重要基础,是材料科学的重要组成

部分。从学科角度看,相图面对着繁多的组元,面对着多种外界条件的变化,可供研究的相图是无穷多的。但是,人们只是选择了目前最急需的一部分,这说明相图工作是与工业生产密切相关的。

相图的发展是从低元系向高元系发展。人类使用的材料大部分是多元系。但目前已有的相图数据绝大部分是二元系和三元系。与二元或三元相图相比,多元系相图的测定与计算,与实际材料生产有更明确的关系。如 C-Si-N-O 系, Al-Ga-In-As 系和 Fe-Cr-W-C 系的计算,为高温陶瓷、半导体材料和钢的生产提供了重要数据。在多元相图确定中,把必要的实验测定与其热力学计算结合起来,看来可能是更有效的方式。

还应指出,从材料的观点出发,测定了相图,虽然已可解决体系的物理化学过程,但在可能的情况下,还必须探求各单相的晶体结构,从而探讨合金或其他化合物的组成规律,以及寻求这些相结构所以能稳定存在的原因,进而探讨晶体的组分、结构与物理性能之间的关系,为探索新材料打下坚实的基础。

## 2.7 固态相变

当温度、压力、电场、磁场等条件变动时,固体的特性或结构在一定的关节点上,产生突变。这是从量变到质变的一种典型表现。人类早已在冷热改变时,观察到水结为冰,冰融化为水的固液相变。在近代科学发展以前,人们从生活实践中体验到,铁合金被淬火或退火处理后其性能可显著改变;锡器在低温下自发毁坏(旧称为锡病),这些都是固体相变的效应。虽然引起各种相变的物理机制不同,但它们的本质都是有序和无序之间的转化。

为什么会发生这些千奇百怪的相变现象呢?这是相互作用与热运动彼此抗争的结果。相互作用是有序的起因,热运动是无序的源泉。每当物质粒子的某种相互作用的能量可以和  $kT$  ( $k$  是玻耳兹曼常数;  $T$  是热力学温度) 相比时,物质的宏观状态就可能发生突变。在越低的温度下出现的相变,可反映出越精细的相互作

用。

相变的问题对于物理学家、化学家和材料科学家来说,是一个极其重要的问题。这个问题不但有学术意义,而且具有技术上的实用意义。

### 2.7.1 相变的类型

固体的相变可从几种不同的角度来分类,主要有:

1. 按照热力学的观点分为一阶相变和二阶相变。通常所说的一阶相变是指在相变点上热力学势(即吉布斯自由能)连续,但它的一阶导数(如熵、体积等)有不连续的情况。通过一阶相变连系的两个相(如水和冰,水和蒸气)可以彼此共存,也可以有过冷或过热的现象发生。二阶相变(也叫连续相变)则不同,在相变点上热力学势的一阶导数也连续,没有潜热和体积的变化,没有过冷或过热的现象,不会有两相共存现象。二阶相变的奇异性表现为比热容及其他一些物理量趋向于无穷的尖峰。由铁磁态向顺磁态的转变,由正常相向超导相的转变,液态氦在热力学温度 2.17K 附近转变为一种没有粘滞性的超流相变等都是二阶相变。我们有时简称一阶相变为第一类相变,而其他则称为第二类相变。

2. 从相变过程是否必须依靠原子在点阵中的扩散运动和原子位移的大小,可分为重建型相变和位移型相变;前者原子要重新形成点阵,后者原子作微小的位移。重建型相变一般是第一类相变;而位移型相变有的是第一类相变,有的则是第二类相变。

在相变前后化学键的类型可能有所改变。例如,石墨是层状结构的固体,在层内原子的排列具有六角形对称,面上的三对共价键为同一类型的共价键,而在相邻的两个原子面上的一对碳原子之间的结合情况却与面内的情况不同。但在金刚石中每个碳原子的四个近邻的化学键均是同一类型的化学键。另一种情况是:相变前后两相的原子配位数(近邻数)却有了改变。例如,当加压时,NaCl 型固体将变成 CsCl 型固体。在高压下它的结构将是更为紧密地堆积,则具有高的配位数。化学键的类型是否有变化和配位

数是否有变化,这二者都曾被人用来作为相变分类的标志。

一般说来,重建型相变具有更显著的重要性;但在目前位移型相变的理论却有较多的发展。

### 2.7.2 重建型相变

重建型相变必需经过原子扩散的过程,形成吉布斯自由能降低的新相的晶核。在晶核超过临界尺度后,其表面能不再成为抑制新相成长的因素,则晶粒发育长大,同时旧相逐渐消失。因之,如果不在略低(或略高)于相变点的温度下,保持足够长的时间使相变得以完成,则势必将出现过冷(或过热)的滞后现象。在过于低的温度下,热扰动能量显著地低于扩散的激活能,因而在过冷态不能产生相变。处于过冷态的晶体一般在足够低的温度下,作为亚稳态可以长期存在,有时甚至可长达 90 亿年。即对于人类来说,亚稳态的过冷晶体可以维持无限长的时间。按照热力学的相律:一元系统一般只有一个平衡相(稳态)。例如,石墨与金刚石在常温常压下,石墨是稳态,金刚石为亚稳态,但人们从不担心珍藏的金刚石有朝一日转化为石墨。

亚稳态晶体也有在压力一定时,在任何温度区间都不稳定,而仅仅是暂时存在,并能即刻转变为另一个相的情况。这种情形称为过渡相,在合金中过渡相的例子很多。在氧化物晶体中,例如  $\text{LiIO}_3$  的  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$  相变系列里,已证实  $\gamma$  是过渡相。

应力会引起滞后效应。当两相的比体积相差较大时,新相晶核的出现将引起较大的应力,因而抑制了相变的实现。最突出的也是最早发现的例子是灰锡和白锡之间的相变。白锡是四方结构的金属,而灰锡则为金刚石型结构的半导体,二者的比体积相差 18%,他们的热力学相平衡温度可用电化学方法测出,在常压下为 292K。但是,在冰点或更冷的环境中,并不出现白锡到灰锡的相变。在高度清洁的实验室中,白锡能在很低的温度(如液氮)下巍然不变。然而一经与灰锡的粉末接触或进行适当地诱导,在极短暂的时间内白锡即可完全转变为灰锡,甚至同时因释放应力而发

生音响。这里,微量的稳态物质与其亚稳态接触,产生了提供晶核的效果,可促使相变过程迅速完成。这一现象被称为自催化 (autocatalysis)或下品种(seeding)。非金属晶体也有类似的例子。

使用高压技术,可获得在常压下改变温度所观察不到的结构的相变。例如,金属铋在常温加压下,会出现多个结构不同的变体。使用高温高压可能发现固态物质的一些新相和可合成新的化学成分固相,其中少数固相在常温常压下以亚稳态形式存在。人们也希望从丰富的相变数据来理解固态的键合机理,并利用这种方法来制备有实用价值的材料,如合成金刚石等。

### 2.7.3 连续相变

在自然界中,通常只观察到一阶相变和二阶相变。二阶相变在转变温度  $T_c$  下其吉布斯自由能可连续变化,因此,又称为连续相变。

连续相变的物理图象与一阶相变有明显地区别。它并不是从原有相(母相)中出现新相成核-生长-两相共存-旧相消失的过程来完成的。即在发生连续相变时系统内不可能有两相共存。为了产生从一个相到另一个相的突变,必须有一个孕育过程。如果我们以铁磁体的磁化为例来考察在相变点附近的行为。在绝对零度时,磁矩都按一个方向排列,其有序程度最高。随着温度的升高,在这儿或那儿逐渐出现一些与磁矩反向排列的区域,可以叫做液滴或花斑。然而,它们不同于在一阶相变时在旧相内部产生新相的晶核,比如水蒸气冷却时凝出的水珠。那些晶核有确定的位置和形状,在适当条件下还可以不断长大,产生宏观尺度上的不均匀,导致新旧两相的共存。连续相变中出现的这些花斑并没有确定的位置和边界,空间中任何一点都有成为花斑中心的同样的概率,因而是若隐若现,此起彼伏,互相嵌套,跃跃欲变的。花斑内部磁矩的取向并不一致,而是你中有我,我中有你。花斑的最大尺寸就是关联长度。直到在临界点上,关联长度趋向于无穷,这才完成到新相的转变。在相变前后整个系统是宏观均匀的,不会出现两

相共存。因花斑所造成的不均匀性,只有通过光或中子散射、超声吸收等微观手段才能够反映出来。

#### 2.7.4 固体中的扩散

在室温下,晶体必然有点缺陷存在。这种点缺陷并不固定在晶格的特定位置上,而是在晶体结构中不断地移动着。点缺陷在晶格结点内的这种移动就是原子的扩散,而扩散是在晶体中发生物质传输的基础。

固体中扩散的规律性,在本质上与流体中的扩散雷同。

费克(Fick)第一定律用数学公式来表示为:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2-38)$$

式中  $J$  表示扩散物质的流量,  $D$  是扩散系数,  $c$  是浓度,  $x$  是距离。上式的意义是:扩散物质的流量与浓度梯度成正比,这是个经验规律。扩散系数  $D$  是这个经验规律的比例系数。

费克第二定律是从费克第一定律推导出来的。出于这样一种简单的考虑,就是在一定体积内扩散物质的积累率等于进入和退出这个体积的流量之差。

依据费克第一定律,

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

则 
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2-39)$$

这就是费克第二定律。在  $D$  不变的情况下,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

在三维空间的情况,费克第一定律应改写为如下形式:

$$J = -D_x \frac{\partial c}{\partial x} - D_y \frac{\partial c}{\partial y} - D_z \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2-40)$$

费克第二定律可改写为如下形式：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (2-41)$$

这里  $D_x, D_y, D_z$  各为沿  $x, y, z$  三个轴方向的扩散系数。

在立方晶体中,扩散系数是各向同性的,这就是说,

$$D_x = D_y = D_z$$

但在非立方对称的晶体中,扩散系数是各向异性的。例如, Bi 是菱形结构,在其熔点附近,垂直于菱形轴方向的扩散率要较平行于该轴方向的扩散率大  $10^6$  倍。

应该指出,费克定律是把物体作为连续流来考虑的,并不涉及固体的原子结构。正象热力学这样的普通理论一样,这并不受以后固体理论发展的影响。从费克定律出发,问题仅在于在一定的边界条件下,而解一系列微分方程而已。

晶体中原子或离子的移动机理已知有空位机理、间隙机理以及亚间隙机理等。下面将分别讨论上述的机理。

### 1. 空位机理

在一切晶体中,有些晶格的格点没有被占据,这些未被占据的格点叫做空位。如果有一个原子从其原来的位置跳到邻近的空位上,我们说,这个原子经历着空位式机理的扩散过程。

已经确认:空位机理是面心立方结构的金属及其合金扩散的主要机理,这个机理也常见于体心立方结构的与六角密堆积结构的金属和离子化合物与氧化物中。

### 2. 间隙机理

当一个原子从一个晶体的间隙位置换到最邻近的一个间隙位置而并没有永久性地移动任何基质原子,则我们说,这个原子经历着间隙机理。在这种情况下,为了间隙原子的移动不需要改变周围的晶格格点上其他原子的排列。与空位机理相比,间隙机理的晶格变形较大。因此,如果间隙原子对于晶格的格点原子来讲相

对较小时,间隙机理则容易发生;间隙原子越大,间隙机理则越难于发生。

间隙机理存在于溶质占据间隙位置的这些合金,例如在  $\alpha$ -Fe 及  $\gamma$ -Fe 中的 C,这个机理也存在于任何非金属固体,只要间隙的原子并不使基质点阵发生过大的畸变。

### 3. 亚间隙机理

这是与晶体的间隙原子有关的扩散机理,而且是与上述的间隙机理不同的机理。当晶体的间隙原子作热振动时,与位于邻近格点上的原子发生碰撞,于是把这个原子弹出到达邻近的晶格间隙,而留下的晶格空位由发生热振动的间隙原子跃入,这种机理,称为亚间隙机理。这种机理与空位机理相比,晶格的变形大;与间隙机理相比,晶格变形小,AgBr 晶体中  $\text{Ag}^+$  的扩散,萤石型立方结构晶体的  $\text{VO}_{2+x}$  中氧离子的扩散,认为是由亚间隙机理产生的。

### 4. 直接交换机理和环形机理

在 30 年代,人们认为金属与合金中的自扩散机理是由于两个邻近原子的简单交换所形成的。这个机理所引起的畸变可与一个溶剂原子进入间隙位置的情况相当。因而在 40 年代后期,人们又认为这不可能是一种扩散机理。但是后来兹纳(Zener)指出,如果参加交换的原子不是两个而是三个或四个,那样扩散机理的可能性就大得多了。这种由三个或四个原子组成了一个环形,因而叫环形机理,见图 2-55。如果这种机理能够发生的话,即使晶体结构中并不存在点阵缺陷,原子的移动也是可能的。但是对固态晶体而言,还没有发现有这种扩散机理的例子。已有实例证明,CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  熔体中的氧离子的扩散是近于

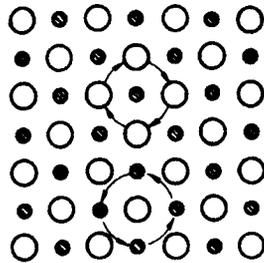


图 2-55 环形机理示意图

环形机理的。

上面所列举的扩散机理除比较少见的环形机理外,可总结为两种:一种是空位的移动,另一种是间隙原子的移动。而空位和间隙原子都代表晶体的缺陷,因此也可以说,固体中的扩散过程也是晶体缺陷的运动过程。

最后还必须指出,对这些机理的认识是以实验为根据的。这就是说,必须将理论的计算值和实验值相比较。这方面主要可以比较其激活能  $\Delta H$  的大小。以 Cu 为例,则亨廷顿(Huntington)和塞兹(Seitz)计算的结果,空位徙动为  $64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,间隙徙动为  $230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而两原子交换为  $240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。实验值为  $47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,这充分说明了空位机理的正确性。

### 2.7.5 相变动力学

许多相变是通过成核与生长的过程进行的,这两个过程都和一个特殊的活化能有关。一般说来,在母相基质中被转变相的临界尺寸的核的生长过程——即成核过程的活化能比生长过程所需的活化能要大。成核的理论已经成功地应用于许多材料的相变动力学的研究中。在金属、非金属固体中,许多从亚稳态到稳定态的转变是属于这种机理的。例如从锐钛矿到金红石的相变。

在金属与非金属系统中存在的第二种相变类型是马顿塞特(Martensite)体简称马氏体机理相变。马氏体是在钢淬火时得到的一种高硬度产物的名称。进一步研究的结果表明,不但在金属系统中,而且在非金属固体中,也发生这种相变。马氏体相变在动力学和热力学上都有自己的特征,但最主要的特征是在结晶学上。马氏体相变有时又称为无扩散相变,这就是说,在这类相变中,并不发生相邻原子对或原子环之间的位置交换,任何原子相对于其邻近的原子的总位移必小于原子的半径。马氏体相变的著名例子是铁-碳合金的马氏体转变。它发生在高温的面心立方结构的合金相的淬火过程中,在轻微的畸变后转变为体心四方结构的马氏体相。在其他许多合金(如 Cu-Zn, Ni-Ti 等)中也有马氏体相

变。马氏体相和母相的晶体点阵之间存在着共格性,它可以表示为在两个相的点阵平面之间和在晶体学方向之间的取向关系。所以通过母相的均匀应变或均匀应变加其他模式原子的位移以获得马氏体相的晶体点阵。

以上两类相变的明显区别是:成核和生长过程是在等温条件下完成的,而马氏体相变则如果在冷却或升温的速率降为零时,相变即刻停止。成核与生长过程包括气相的凝结、液相的凝固以及其他在相图上所遇到的相变。

成核生长或相变总是分两步进行的,第一步是晶核的形成;第二步是这些晶核的生长。因此,这些相变的速率,决定于晶核形成的速率以及它们的生长速率。

所谓晶核应是新相的最小的稳定质点,从此可以直接进行生长。它已具有新相的一切特征,例如原子的排列,化学成分以及对母晶体的取向等等。

随着物质的性质的不同及其所包含的相变的不同,成核可以分为两个类型:均匀的和不均匀的。当母相整个体系在化学上、能量上和结构上都相同时,可发生均匀成核,且这种成核是在整个体系内发生的。因为大多数的固体都包含有各种缺陷,例如,空位、杂质、位错、晶界等,所以理想的均匀成核决不会产生。相反,在缺陷中心或在界面处易于发生优先成核,这称为不均匀成核。在核的形成过程中,由于形状、尺寸和体积的差别而产生了新的表面、应力和应变。因此只有在核的形成过程中,当吉布斯自由能的变化是负值时,核才能形成。否则,不稳定的核胚将重新被溶解到母相中去。

当由母相中生长新相的晶胚时引起以下三个方面能量的变化。

1. 原子由高吉布斯自由能的母相转移到较低吉布斯自由能的新相上去,从而使系统的吉布斯自由能降低。这部分吉布斯自由能叫体积吉布斯自由能。单位体积的吉布斯自由能的变化以

$\Delta G_V$  来表示。如相变所产生新相体积为  $V$ , 则总的吉布斯自由能为  $V\Delta G_V$ 。

2. 当形成新相核心时, 在母相 - 新相之间产生相界面, 相界面处原子的排列不规则, 能引起能量的升高, 这部分能量叫界面能。若形成单位面积的界面能以  $\sigma$  表示, 则生成面积为  $S$  的全部面积的界面能为  $S\sigma$ 。界面能使体系的吉布斯自由能升高。

3. 新相形成时, 由于新相与母相的比体积不同, 以及由于相界面以共格切变的方式长大, 都会引起应变能。若以  $\epsilon$  表示单位体积的应变能, 则总的应变能为  $\epsilon V$ 。应变能的产生也使体系的吉布斯自由能升高。

因此, 固态相变时体系的吉布斯自由能总的变化可以由下式表示:

$$\Delta G_{\text{总}} = -\Delta G_V V + \sigma S + \epsilon V \quad (2-42)$$

相变进行的条件, 是体系能量的降低(即  $\Delta G_{\text{总}} < 0$ )。这只有通过一定的过冷度下, 在高能区中形成具有大于某一临界尺寸的新相核心时才能实现。核心的临界尺寸  $r^*$  可由公式  $d\Delta G_{\text{总}}/dr = 0$  导出, 为:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V - \epsilon} \quad (2-43)$$

形成临界晶核时的形成功为:

$$\Delta G_{\text{总}}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V - \epsilon)^2} \quad (2-44)$$

由上列两式可以看出, 当体积的吉布斯自由能增大时, 临界晶核减小, 形成功可降低, 则新相易形成, 因而化学的吉布斯自由能是相变的驱动力; 而当决定界面吉布斯自由能的界面能  $\sigma$  和决定应变的应变能  $\epsilon$  增大时, 临界晶核会增大, 其形成功要提高, 则会引起新相成核的困难, 因而  $\sigma$  与  $\epsilon$  是相变的阻力。

在熔点,固相的吉布斯自由能等于液相的吉布斯自由能;在熔点以下,固相的吉布斯自由能低于液相的吉布斯自由能;而在熔点以上,则固相的吉布斯自由能高于液相的吉布斯自由能。吉布斯自由能之差是温度的函数。

$$\text{因} \quad (\partial G / \partial T)_p = -S$$

$$\text{所以} \quad \frac{d\Delta G}{dT} = \frac{d(G_\alpha - G_\beta)}{dT} = -(S_\alpha - S_\beta) = \Delta S \quad (2-45)$$

这里  $\Delta S$  是  $\alpha$  和  $\beta$  两相的熵值之差。

如  $\Delta S$  与  $T$  无关,则可以假定这就是在熔点温度下的熵值之差。如  $\Delta Q$  是每单位体积的潜热,则  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_m}$ 。使  $L_m$  为每克质量物质的溶解热,而  $V_m$  是每克质量物质的体积,则

$$\Delta S = L_m / V_m T_m \quad (2-46)$$

所以

$$\Delta G = \frac{L_m}{V_m T_m} (T_m - T) \quad (2-47)$$

令过冷度  $\Delta T = T_m - T$ , 则

$$\Delta G_{\text{总}}^* = \frac{16\pi}{3} \sigma^3 \left( \frac{V_m T_m}{L_m} \right)^2 \frac{1}{\Delta T^2} \quad (2-48)$$

可以看到,如  $\Delta T = 0$ ,  $\Delta G_{\text{总}}^* = \infty$ , 这时核化现象不会发生。如果过冷度小,则  $\Delta G_{\text{总}}^*$  值大,因此核化速率慢。如果过冷度增大,则核化速率也随之增大。

新形成晶体的生长速率有赖于原子的扩散速率,这就是说,有赖于原子从旧位置迁移到新位置的速率。在同素异形体的变化及再结晶时,这是靠原子的自扩散来进行的;而在包析反应及淀积反应时,则一种原子必须经长途跋涉到另一种原子的点阵之间,才能进入晶核周围的新的位置。由此可见,晶体的生长速率主要取决

于原子扩散的激活能。

在某些情况下,扩散速率存在着各向异性。由于原子扩散的各向异性,因而使晶核在某些方向上生长得快些。晶体生长存在着各向异性的另一种原因是,新晶体和旧晶体在某些晶面或某些方向上有相似之处,因此彼此之间的转换要容易一些。

知道了任何时间的核化速率和晶体的生长速率,在理论上就可以计算相变的速率。这个普通的问题包含着复杂的数学计算,现在只讨论一种简单化的情况。

假定在整个反应中,核化速率和晶体生长速率是不变的。所谓核化速率  $N$  是在每秒每立方厘米体积内所形成的晶核数目;晶体生长速率  $G$  是某一晶面在某一方向上进展的速率,用每秒钟的厘米数来表示。更假定在这个反应中,不管母体的结构如何,核化在整个体积中是完全无规则的,而且除非在和其他晶粒相遇的情况下,这个反应的成品,即新的晶体是球形的。

从以上这些假定出发计算,可求得相变物质的体积分数  $V$  为:

$$V = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}NG^3t^4\right) \quad (2-49)$$

$V$  是时间  $t$ , 成核速率  $N$  和生长速率  $G$  的函数。 $G$  所以出现三次方的原因是由于晶体的体积是和  $G^3$  成比例的。这个公式表明,相变并不存在着潜伏期。

如令经历一定体积百分数相变的时间为反应时间  $t_r$ , 则

$$t_r = \text{常数} / \sqrt[4]{NG^3} \quad (2-50)$$

完成相变后每单位体积内晶体数目为:

$$n = 0.896 \left(\frac{N}{G}\right)^{3/4} \quad (2-51)$$

应该指出,由于  $N$  和  $G$  都是温度的函数,因此上面所讨论的

是在等温相变情况下的结果,因此也应该是温度的函数。

关于核化与生长式的相变,还有如下两点必须提及。

### 1. 范性形变的影响

物体如在相变前经过冷加工,则固态中相变的速率将加快。这有几个方面的原因:第一,有点阵的范性形变部分能量势垒的高度减低;第二,在这些部分原子的扩散激活能减小;第三,形变过程在点阵中产生了大量的空位,这同时也增加了原子的扩散速率。

### 2. 取向关系

一般而论,相变前后的两相并不存在一定的取向关系,但在固溶体的淀积初期,则新的点阵和旧的点阵之间往往有一定的取向关系。当两相同时形成时,如在共晶反应及共析反应时,也往往存在着两相一定的取向关系。

### 2.7.6 相变增韧

精密陶瓷(fine ceramics)材料对现代工业生产和科学技术的发展的重要作用越来越为人们所认识。但是,由于陶瓷具有脆性,往往在没有先兆的情况下被破坏,因而使它在许多方面的应用受到限制。因此,目前有许多研究人员正致力于改善陶瓷的这种性质。在这里我们应该了解强度(strength)与韧性(toughness)的区别:前者指的是抵抗静态应力(static stress)的性能,后者则是抵抗动态应力(dynamics stress)的性能。

陶瓷韧化是提高陶瓷可靠性,改善脆性的重要途径。1977年克劳森(N. Claussen)在陶瓷中添加氧化锆相变物质,改变其显微结构,从而提高了陶瓷的强度和断裂韧性。这一方法的实质在于当氧化锆颗粒分散在陶瓷基体(例如氧化铝)中,在陶瓷的烧成温度下,一般以四方结构相存在,冷却到某一温度 $t_s$ 时,发生了马氏体相变,四方结构相氧化锆转变为单斜结构相,伴随着相变有3%~5%的体积膨胀和颗粒形状上的变化。相变温度 $t_s$ 一般在1100℃左右,但 $t_s$ 可随氧化锆颗粒的尺寸和其他的因素而变化,从而产生两种不同的韧化机理:

## 1. 相变韧化

由于四方结构相氧化锆是弥散在陶瓷中的,受到周围基体的束缚,从而抑制了它的相变,使相变温度  $t_s$  向低温方向移动,其移动的幅度取决于氧化锆颗粒的尺寸。 $t_s$  一直可以降低到室温以下甚至接近于绝对零度。以添加氧化锆的氧化铝陶瓷为例;当氧化锆颗粒尺寸  $d_c \approx 1.0 \mu\text{m}$  时,  $t_s = 650^\circ\text{C}$ ;  $d_c \approx 0.7 \mu\text{m}$ ,  $t_s = 350^\circ\text{C}$ ;  $d_c \approx 0.4 \mu\text{m}$  时,  $t_s$  已低于室温。

室温时含有未相变的四方结构相氧化锆的陶瓷可以发生相变韧化,当这种陶瓷受到外力作用时,其裂纹尖端附近所产生的张应力减弱了基体对四方结构相氧化锆的束缚,使之转变为单斜结构相,随之而来的体积膨胀却又减低了裂纹尖端的应力,因此就需要有一个较高的应力和应力强度因子,才能使裂纹扩展下去直至断裂,这样就提高了陶瓷的断裂韧性。

相变韧化的效果可以下式表示之:

$$K_{Ic} = K_0 \left[ 1 + \frac{2EV\epsilon_T^2}{\pi(\Delta U_T - \Delta G_{\text{chem}})} \right]^{1/2} \quad (2-52)$$

式中,  $K_{Ic}$  为添加氧化锆的陶瓷的断裂韧性;  $K_0$  为陶瓷基质的断裂韧性;  $V$  为可相变氧化锆颗粒的体积分数;  $E$  为杨氏模量;  $\epsilon_T$  为温度为  $T$  时相变所引起的单位体积的应变;  $\Delta U_T$  为相变的应变热力学能差;  $\Delta G_{\text{chem}}$  为在相变与未相变状态下的吉布斯自由能之差。

从此式可见,要得到好的相变增韧效果,即  $K_{Ic}$  要大,则要求  $E$  值大,有高的可相变体积分数  $V$ ,高的化学驱动力  $\Delta G_{\text{chem}}$  以及高的应变值  $\epsilon_T$ 。而要得到大的  $\epsilon_T$  值,要求基质和四方结构相氧化锆的热膨胀系数差要小。

$\text{ZrO}_2$  相变韧化的先决条件是作为韧化剂的  $\text{ZrO}_2$  晶粒,在室温或在使用温度下仍能保持四方结构相,这种亚稳态的四方结构相  $\text{ZrO}_2$  在应力作用下诱发相变,显著地提高了脆性陶瓷的断裂韧性和强度。

改用  $\text{HfO}_2$  作韧化剂,  $\text{HfO}_2$  相变在室温下具有比  $\text{ZrO}_2$  相变高得多的吉布斯自由能的变化, 所以在较高温度下,  $\text{HfO}_2$  是更好的相变韧化剂。

## 2. 微裂纹韧化

当添加的氧化锆颗粒尺寸稍大时, 相变温度  $t_s$  处在室温以上, 在其冷却到室温前, 四方结构相氧化锆已自发地转变为单斜结构相, 相变时的体积膨胀在陶瓷基体中会引起微裂纹。这种含有大量微裂纹的陶瓷当受到外力作用时, 微裂纹会使主裂纹分叉和改变方向, 吸收和消耗主裂纹扩展所需要的能量, 从而减慢和阻止了裂纹的扩展, 而达到增韧的目的, 称为微裂纹韧化。

微裂纹增韧的效果可以用下式表示:

$$K_{Ic} = (K_0^2 + 2E\eta_m l_m)^{1/2} \quad (2-53)$$

式中,  $\eta_m$  为能量密度;  $K_0$  为陶瓷基质的断裂韧性;  $l_m$  为作用区的尺寸。

能量密度  $\eta_m$  随可相变氧化锆颗粒的体积分数  $V$  及界面能的提高和氧化锆颗粒尺寸的减小而提高。以添加 15% (体积) 氧化锆的氧化铝陶瓷为例, 如氧化铝的晶粒尺寸和氧化锆的颗粒尺寸均为  $1.5\mu\text{m}$ ,  $E$  为 300GPa,  $\eta_m$  为  $0.32 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 算出氧化铝陶瓷基体的  $K_{Ic}$  为  $5.1 \text{ MPa}\sqrt{m}^*$ , 添加氧化锆以后的  $K_{Ic}$  为  $7.3 \text{ MPa}\sqrt{m}^*$ , 因此微裂纹增韧的效果为  $2.2 \text{ MPa}\sqrt{m}^*$ 。

最后, 根据上述陶瓷的显微结构与力学性能的关系, 简单讨论一下陶瓷的强化与增韧的关系。按照断裂力学原理, 在陶瓷的断裂强度  $\sigma_f$ , 断裂韧性  $K_{Ic}$  和缺陷的尺寸  $l_a$  之间存在以下的关系:

$$\sigma_f = Y \frac{K_{Ic}}{\sqrt{l_a}} \quad (2-54)$$

\* 孙庆平, 黄克智, 余寿文. 力学进展. Vol. 20, No. 3, 289~301, 1990

式中,  $Y$  为常数。

因此, 提高陶瓷的强度有以下三条途径:

第一是用传统的方法, 即用减少气孔、降低晶粒尺寸来减小裂纹的尺寸, 从而达到提高强度的目的。

第二是用添加相变物质或其他方法来提高断裂韧性, 从而达到提高强度的目的。

第三是将来努力的途径, 就是既提高断裂韧性又降低缺陷尺寸, 这样可以更大幅度地来提高强度。

## 2.8 聚合物的结构特征

聚合物(polymer)是由成百或成千个原子组成的一种大分子, 它是由一种或两种, 有时由更多种的小分子一个接一个地连接成链状或网状的结构而形成的。聚合物概念是本世纪化学上卓越的成就之一, 它是在本世纪 20 年代的长期争论中形成的。聚合物概念的确定同 1953 年诺贝尔奖金获得者斯托丁杰(H. Staudinger)的名字紧密联系在一起。聚合物概念很快地传播到自然科学技术的许多领域。在生命科学领域中, 通过对天然聚合物材料, 如蛋白质、核酸和多糖的研究, 促进了分子生物学的兴起。在工程技术方面, 工业聚合物合成上的一系列成就确立了国际化学工业的一个新的分支, 它们专门致力于生产及应用聚合物材料, 特别是塑料、橡胶、纤维、涂料和粘合剂等。本节着重介绍与这门材料科学有关的结构特征。

### 2.8.1 聚合物的微观结构

与低分子化合物相比, 聚合物的结构非常复杂, 其主要特征是:

1. 大分子链都是由数目很大(一般大于  $10^3$ )的结构单元, 以共价键连接而成的;
2. 大分子链的几何形状可为线形、支链形、梯形、网状和体形等;

3. 大分子链的单键若没有位阻时,可以内旋转,呈现出无数的构象,而使聚合物具有柔顺性;

4. 大分子链之间靠范德华(van der Waals')力与氢键等聚集在一起,可以成为晶态、非晶态、取向态、液晶态或织态结构等。

由于聚合物结构层次的复杂性和多样性,故其研究方法也应当是由小到大、由简到繁、分层次地以下列次序进行:

1. 聚合物链的近程结构,包括链的化学组成、单体的链接次序,结构单元的空间构型等。

构成聚合物的最小单元是大分子链,而大分子链则是由数目众多的重复结构单元,以共价键形式连接而成。单体在连接成聚合物时,既有一个连接顺序问题,也有一个结构单元在空间的基团排布问题——构型。聚合物的近程结构影响着聚合物的许多物理性质(如强度、弹性、结晶性等)和化学性质(如热稳定性、化学反应和裂解反应的方式与产物等)。

研究大分子链的近程结构时,是要研究几十纳米尺寸范围内的微观结构,可以用化学的方法或物理的方法。前者是把聚合物经过化学转化或降解,接着分析其衍生物或降解产物的方法;而物理方法则是更主要的和有效的测试分析手段。在几十纳米尺寸范围内的研究中,常用的有效的现代测试方法有:红外光谱、质谱、核磁共振谱、裂解色谱,热分析技术等。

2. 聚合物的远程结构,应包括单键的键内旋转与大分子的构象、聚合物链的柔顺性等。

在聚合物链中,近邻原子上连有的各个基团,因单键的内旋转而造成的空间排列称为构象。构象与构型不同,它是随着时间而改变的。聚合物的长链结构决定了它含有数目很大的构象数,这是造成聚合物链有柔顺性,聚合物具有高弹性的根本原因。

由聚合物链的单键的键内旋转而引起的构象改变,都要克服一定的能量势垒,对于每种聚合物链,都可画出相应的内旋转势能曲线,即  $U(\theta) - \theta$  曲线。曲线的形状由聚合物链的近程结构所

决定。 $U(\theta) - \theta$  曲线反映了单键的键内旋转受阻的程度,如图 2-56 标出了内旋转的几种主要构象之间能量的差别。聚合物的形态是由聚合物的化学结构和分子所处的环境决定的。

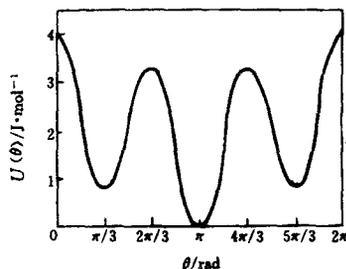


图 2-56 单键的键内旋转势能图

聚合物主链的结构(化学组成、化学键的类型),链上取代基的数目、位置和极性的大小,以及环境条件(如温度、溶剂分子的作用等)等对于链的柔顺性有很大的影响。

聚合物链的远程结构的研究范围,是从近程结构中的一个链节(约为  $10^{-4} \mu\text{m}$  的尺寸)扩大到整个大分子链(约为  $10^{-2} \mu\text{m}$  的尺寸),因此研究的手段也应从 IR, NMR, MS 等微观结构的研究方法扩展到溶液方法和热力学方法等。

3. 聚合物的聚集态结构,包括分子间的相互作用,聚合物的物态与相态。

聚合物的大分子间以次价力、范德华力和氢键,聚集在一起,聚集态可为非晶态、取向态、液晶态和晶态等。大分子间相互作用力的大小,可用内聚能密度(CED,单位为  $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ )来表征,它是指单位体积内的内聚能( $\Delta E$ ):

$$CED = \frac{\Delta E}{V_m} = \frac{H_v - RT}{V_m} \quad (2-55)$$

式中,  $H_v$  为摩尔蒸发热;  $V_m$  为摩尔体积。

描述晶态聚合物结构的模型很多,普通采用的一种是折叠链模型。聚合物晶体的有序性比低分子化合物晶体差。

非晶态聚合物的结构模型,常采用无规线团模型,非晶态聚合

物的结构有序性比低分子化合物的非晶态要好。

液晶态是具有刚性链的聚合物从各向同性液体过渡到晶体的居间状态。它们大多数是溶致性结晶,并可制成高模量、高强度的材料。

至于取向态则是指大分子链在一维或二维方向上有序的一种结构状态,它多数是聚合物被拉伸时形成的一种聚集态。

聚合物取向对材料的力学、热学、光学等性能都有影响,其中对材料力学性能的影响尤为显著。

实际上聚合物材料大多数是多组分和多分散体系,它们可为共聚物、共混物或增强型复合材料,在结构上它们都属于是高次结构的范畴。

聚合物的聚集态结构与链的近程和远程的结构不同,后者是研究抽象的单个聚合物链,而前者却是研究聚合物材料的实体。其研究手段有 X 射线法(SALS)以及扫描电镜法(SEM)、透射电镜法(TEM)、偏光显微镜法或普通显微镜法直接观测。另外反相色谱法(IGC)和差热分析法(DSC)对于研究结晶过程和结晶程度也很有效。

### 2.8.2 聚合物材料的聚集状态

在聚合物中如同在其他材料中一样,我们可以想象组成的分子可以是有规则的与有序的结晶排列,或者是无规则的与无定形的排列。构成任何固体材料的许多独立的原子或分子通过在它们之间起作用的稳定的力而被结合在一起。这些力可以是主价键,如在金属和离子固体中,或者它们可以是在分子固体(如冰、石蜡和大多数的聚合物)中的范德华力。当分子取有规排列而不是无规排列时,通过相邻分子间的相互作用而获得最大的稳定。在有规或晶状排列(称为晶体结构)中,分子有效地敛集在一起,使总分子间能量减少到最小值。因此,固态自发地倾向于采取这种晶状排列。结晶固体不是一种完全静止的状态,当温度接近它的熔点时,振动和扩散运动越来越激烈,最后到达它的熔点时就引起了晶

体结构的瓦解。微小而急剧的密度降低几乎总是与熔融是同时发生的。在熔体中,相邻分子之间的作用力类似于在固态中的作用力,此时已不存在远程有序或固体结构的稳定性,而出现普遍的分子的水平扩散运动。

下面我们研究熔融材料的固化。若温度降低到熔点温度时,固体的有序晶态力图从无序的液体中显现出来。但是分子的有规则排列不能在瞬时发生,它需要时间使分子在成长的结构晶格中找到它们的位置。在熔点以下,液体中晶体生长的速率通常取决于在液体中分子的活动能力。分子的这种运动性基本上是由粘度所控制的。在熔点温度下要使具有高粘度的某些物质结晶是很困难的。如果以某种方法急冷到熔点以下的话,其粘度增大可使结晶无限期地推迟。这种物质在更低的温度下显示出大部分固体的性质,但却完全没有结晶度。它们被叫做无定形的,表现出玻璃状态的特性。这种物质从固态到液态,在确切的熔点上不出现突然的相变,但在该温度范围内渐渐地从固态转变成液态。

用X射线方法在研究合成聚合物方面的早先的预见已被全部实现。现在知道,很多聚合物材料具有显著的结晶度。反过来,也发现很多聚合物完全是无定形的。结晶性存在与否主要由分子的结构来决定。因此可将聚合物分为两类:结晶的和无定形的。表2-5中列出结晶和无定形聚合物。

表 2-5 结晶和无定形聚合物

结晶聚合物	无定形聚合物
具有强链间力的有规立构均聚物,或某些嵌段共聚物	无规立构均聚物,或无规共聚物
低密度聚乙烯	氯化聚乙烯
高密度聚乙烯	乙烯丙烯二烯三聚物和其他乙烯共聚物
聚丙烯	聚苯乙烯(无规的、工业的)
聚四氟乙烯	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
聚酰胺	聚甲基丙烯酸甲酯
纤维素	

结晶聚合物	无定形聚合物
聚甲基戊烯	聚酯型聚氨酯橡胶
聚对苯二甲酸乙二醇酯	聚醚型聚氨酯橡胶
聚碳酸酯	热固性塑料
聚氧化乙烯	脲甲醛树脂
聚氧化丙烯	酚醛树脂
	三聚氰胺甲醛树脂
	环氧树脂
	不饱和聚酯
	聚氨酯
介于两者之间的	
	天然橡胶
	聚异丁烯
	丁基橡胶
	聚乙烯醇
	聚三氟氯乙烯
	聚氯乙烯

天然橡胶 }  
 聚异丁烯 } 高应变下结晶  
 丁基橡胶 }  
 聚乙烯醇 }  
 聚三氟氯乙烯 }  
 聚氯乙烯 }

### 2.8.3 聚合物中的分子运动

聚合物结构和性能之间的关系是高分子物理学的基本内容。由于结构是决定分子运动的内在条件,而性能则是分子运动的宏观表现,所以,了解分子运动的规律可以从本质上揭示出不同聚合物纷繁复杂的结构与千变万化的性能之间的关系。由于聚合物相对分子质量很大,与小分子相比,它的分子运动及转变又有其特点。

聚合物热运动的特点:

从长链聚合物结构的角度来看,除了整个聚合物主链可以运动之外,链内各个部分还可以有多重运动,如分子链上的侧基、支链、链节、链段等等都可以产生相应的各种运动。具体地说,聚合物的热运动包括以下五种类型:

(1)整个分子链的平移运动。这是分子链质量中心的相对位

移。

(2)链段运动。这是聚合物区别于小分子的特殊运动形式。即在聚合物链质量中心不变的情况下,一部分链段通过单键的键内旋转而相对于另一部分链段运动,使大分子可以伸展或卷曲。

(3)链节、支链、侧基等小尺寸单元的运动。

(4)原子在平衡位置附近的振动。

(5)晶区的运动。

五种运动单元可以同时运动,也可以是大的运动单元冻结,小的运动单元运动。温度越低,体系的能量越低,则运动单元的运动越小。

在一定的温度和外场(力场、电场、磁场等)力的作用下,聚合物从一种平衡态通过分子运动过渡到另一种与外界条件相适应的新的平衡态总是需要时间的,这种现象即为聚合物分子运动对时间的依赖性。分子运动依赖于时间的原因在于整个分子链、链段、链节等运动单元的运动均需要克服内摩擦的阻力,也就是说,是不可能瞬时完成的。如果施加外力将橡皮拉长  $\Delta x$ ,然后除去外力, $\Delta x$ 不能立即变为零。形变恢复过程开始时较快,以后越来越慢。橡皮被拉伸时,聚合物链由卷曲状态逐渐变为伸直状态,即处于拉紧的状态。除去外力,橡皮开始回缩,其中的聚合物链也由伸直状态逐渐过渡到卷曲状态即松弛状态。该过程简称松弛过程。一般说来,松弛时间的大小取决于材料固有的性质以及温度、外力的大小。因聚合物中每一根分子链所处的状态及构象不尽相同。再加上运动单元具有多重性,相对分子质量具有多分散性,所以聚合物松弛时间的变化范围是很宽的,短的可达  $10^{-8}$ s,长的可达  $10^{-1} \sim 10^4$ s 甚至更长。这就是说松弛时间不是单一的值,而是一个较宽的时间分布,可称作松弛时间谱。实验表明,不同的聚合物材料有不同的松弛时间谱。

温度变化对于聚合物分子运动的影响非常显著。温度升高,一方面运动单元的热运动能量提高,另一方面由于体积膨胀,分子

间距离的增加,运动单元活动空间的增大,使松弛过程加快,松弛时间减小。温度增加,则松弛时间减小,使松弛过程加快,可以在较短的时间内观察到分子的运动。反之,温度下降,松弛增大,则需要较长的时间才能观察到分子的运动,所以对于分子的运动或对于一个松弛过程,升高温度和延长观察的时间具有等效性。

#### 2.8.4 聚合物的织态结构

当今世界上 85%~95% 的合成聚合物单体均来自石油化工产品,由于其种类是有限的,所以聚合物的品种也为数不多。近年来,人们广泛采用共聚、共混、填充、增强等方法将两种或两种以上的不同组分混合,制成多种新型材料,以满足现代科学技术对材料性能越来越高的要求。

聚合物多相混合材料的性能在很大程度上取决于其微米级水平的亚微观相态即织态结构。这种高次结构可以根据其混合组分,制备方法、结构、应用领域的不同而进行分类。例如,根据混合组分的不同可分类如下:

##### 1. 聚合物合金

这一类型的混合物与当年冶金工业中的合金有许多相似之处,故被人们形象地称为聚合物合金。它是由两种或两种以上的聚合物组分组成的具有类似于金相结构的材料。它包括嵌段与接枝共聚物,两种(或两种以上)聚合物通过机械共混或溶液共混或熔体共混等方法制得的共混物等。通常,在分子水平上完全互溶的体系习惯上反而不称其为聚合物合金。

##### 2. 聚合物-填充剂体系

在塑料或橡胶中掺入粉状填料或者纤维填料均可形成多组分材料,统称复合材料。

##### 3. 聚合物-助剂体系

这一体系包括聚合物-增塑剂体系(即增塑高聚物)和聚合物-发泡剂体系(即多孔材料)两大类。

##### (1) 聚合物合金的织态结构

共混物中两种聚合物或者嵌段共聚物中两个嵌段能不能相容,或者相容的程度如何,这就是聚合物的相容性问题。聚合物合金的织态结构与各组分之间的相容性有着密切的关系。

聚合物与聚合物之间能否相容取决于混合过程的吉布斯自由能变化是不是小于零,即要求

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (2-56)$$

由于聚合物的相对分子质量很大,在混合时熵的变化很小,而且聚合物-聚合物的混合过程一般又是吸热过程,即 $\Delta H$ 是正值,因此,要满足 $\Delta G \leq 0$ 的条件是困难的。大多数聚合物-聚合物混合物都不能达到在分子水平上的混合,或者说是在热力学上是不相容的;但由于动力学上的原因,即混合物粘度很大,分子或链段运动的速度极慢,又使这种热力学上不稳定的状态相对稳定下来,形成了宏观均相,亚微观非均相体系。两个组分各自成一相,相与相之间存在界面。材料的性能取决于各相的性能。两相之间的织态结构以及界面的特性。当两组分的相容性太差时,材料通常呈现宏观相分离,出现分层现象,因而,不能形成有较大强度的材料。

聚合物合金的织态结构对性能有很大的影响。对于最有实际意义的由一个分散相和一个连续相组成的聚合物合金来说,为了研究方便,通常根据两相的软、硬情况,将它们分为四类:(a)分散相软,连续相硬,如橡胶增韧塑料;(b)分散相硬,连续相软,如热塑性弹性体;(c)分散相和连续相均硬;如聚苯乙烯改性聚碳酸酯;(d)分散相和连续相均软,如天然橡胶和合成橡胶的共混物等。

## (2) 聚合物-填充剂体系的织态结构

连续的聚合物相和不连续的填充剂相构成的材料通称为复合材料。填充剂可以是微粒状的,如碳酸钙、炭黑等;也可以是纤维状的,如玻璃纤维、碳纤维等。在聚合物中加入微粒状或粉状的填充剂可以降低制品成本或提高材料的刚度与耐磨性或赋予制品特殊

的性能;加入纤维状填料,可以大大增加材料的强度和韧性。

复合材料的性质与其结构形态有着密切的关系,取决于各组分的性质、填充粒子的形状(有规、无规)、粒子大小(比表面积、粒度分布)、粒子表面性质(如晶格构造、孔隙大小)、粒子的聚集状态和分散程度、填料表面与聚合物基体之间的界面状态等等。因此,深入研究其微观织态结构有着重要的意义。

### (3) 聚合物-发泡剂体系的织态结构

目前,泡沫塑料已广泛地应用于经济生活中。这种材料可以由许多种不同的树脂制备而成,常用的有聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯及脲甲醛树脂等。尽管树脂的种类不同,所制成的泡沫塑料品种、性能也不一样。但是,它们有着共同特点:

(1) 泡沫体都是由泡孔组成,泡孔中充满着空气。泡沫塑料与相应的固体致密制品相比,质量减轻几倍甚至几十倍。

(2) 泡孔结构使制品具备有独特的功能,如绝热、吸音、防震等功能。

凡是泡沫塑料内的泡孔互相连通的,称为开孔泡沫塑料。开孔泡沫塑料具有良好的吸音及缓冲性能。凡是泡沫塑料内的泡孔是互不贯通的,则称为闭孔泡沫塑料。闭孔泡沫塑料具有极低的导热性,并且吸水性也小。

近年来,一些新型的泡沫体相继问世。其一为结构泡沫体,这是具有致密表皮和发泡芯部的塑料制品,其性能与木材十分相似。研究表明结构泡沫体的物理-机械性能与表皮层和芯部的厚度、泡孔的均匀性及细度等因素有关;另一种为组合泡沫塑料,它和气体发泡塑料不同,是把已成型的直径为  $20 \sim 250 \mu\text{m}$ ,壁厚为  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  的中空玻璃微珠加入含有固化剂的树脂中,形成犹如潮湿沙土状的混合物,然后,借固化剂的作用使整体固化成型。

### 2.8.5 聚合物的老化与稳定

聚合物在使用过程中,由于受到空气里氧、光、湿气及热等因素的长期作用而使其性能变坏的过程叫做老化。聚合物这种性能

上的变化,是由于它的分子链发生了降解反应与交联反应的结果。降解反应导致分子链的断裂,使长链变短,相对分子质量降低,使聚合物就变软、发粘并丧失机械强度;交联反应则使聚合物变脆而失去弹性等。因此,研究聚合物的降解与交联反应,最终目的是为了控制其老化过程,延长聚合物的使用寿命,使聚合物的性能不断完善。这些通称为防老化。

### 1. 聚合物的老化

虽然聚合物的老化往往是各种因素综合作用的结果,但是不同的聚合物材料或不同的使用条件对各种作用因素有着不同的选择性。例如,聚氯乙烯的老化主要是脱 HCl 的裂解反应,对聚烯烃来说光氧化反应则是主要的,而对加入炭黑的橡胶来讲,热氧化反应就比光氧化反应更为重要等等。此外,暴露于室外使用的聚合物材料主要是受光氧化和雨水的作用,而作为航天航空的材料应当具有耐热耐臭氧与耐辐射性能等等。总之,对聚合物老化与防老化的研究必须考虑到聚合物本身结构及使用条件上的特点,才能采取有针对性的防老化措施,使聚合物材料经久耐用。

一般来讲,热固性塑料即支联聚合物耐各种老化的性能都比较好;而聚烯烃或聚二烯烃则比较差,特别是对光氧化与热氧化的稳定性最差。

在聚烯烃中,聚乙烯对热氧化老化比较稳定,乙烯-丙烯共聚物次之,聚丙烯最差。如不加入抗氧剂,聚丙烯就不易进行热加工及在稍高温度下于户外使用。这是因为它们每个重复单元都含有 C-H 弱键的缘故。

聚烯烃耐老化性能的另一个特点是耐老化性能随着相对分子质量的增加而提高,随着相对分子质量分布变宽而降低。相对分子质量高,其结晶速率就慢,但结晶形状小而微晶多,结晶度高,故吸氧速率就低。相对分子质量分布宽,表明具有低的相对分子质量部分较多,且端基数目多,故氧分子就易渗透。

聚合物材料老化概括起来有下面几种表现。

### (1)外观的变化

例如表面的变暗、变色、出现斑点、变粘、变形、裂纹、脆化、长霉等。

### (2)物理及化学性能的变化

例如溶解性、熔融指数、玻璃化温度、流变性、耐热性及耐寒性、折射率、相对密度、羰基含量的变化等。

### (3)机械性能变化

例如抗张强度、伸长率、抗冲击强度、疲劳强度、硬度变化等。

### (4)电性能变化

例如绝缘电阻、介电常数、击穿电压的变化等。

发生上述变化的原因是各种各样的。外界的作用可概括为物理因素(如光、热、应力、电场、射线等)、化学因素(如氧、臭氧、重金属离子、化学介质等)及生物因素(如微生物、昆虫的破坏等)。内在的原因如聚合物材料的分子结构、加工时选用的助剂、助剂的用量以及加工的方法等。在外界作用的诸因素当中,以光、氧、热三个因素最为重要。

## 2. 聚合物的稳定

为了延长聚合物材料的寿命,抑制或者延缓聚合物的氧化降解,通常使用抗氧化剂。所谓抗氧化剂乃是指那些能以减缓聚合物材料自动氧化反应速度的物质(亦称防老剂)。抗氧化剂除了用在塑料、橡胶中以外,也广泛地应用在石油及油脂方面。

抗氧化剂的品种繁多,有各种分类方法。按照其功能的不同,可将其分为链终止型抗氧化剂和预防型抗氧化剂、高相对分子质量型抗氧化剂及反应型抗氧化剂等;按照抗氧化剂的化学结构则可分为胺类、酚类、含硫化合物、含磷化合物、有机金属盐类等;也可按照用途分为塑料抗氧化剂(塑料及纤维用)、橡胶抗氧化剂、石油抗氧化剂及食品抗氧化剂等。

一般来说,作为聚合物使用的抗氧化剂应当满足下列要求:(a)有优越的抗氧化性能;(b)与聚合物的相溶性能好,并且在加工温

度下稳定;(c)不影响聚合物的其他性能,也不和其他化学助剂进行不利的反应;(d)不变色,污染性小,并且无毒或低毒等。

## 第三章 材料结构的表征

### 3.1 材料结构的表征

任何一种材料都具有本身独特的性能,以致也具有特定的应用范围,而赋予材料独特性能的是其本身的化学组成和微观结构,因此,材料的结构与性能之间的关系是研究任何一种材料的最至关重要的问题。现代科学已提供了一系列描绘材料化学组成和微观结构的方法,即材料结构的表征技术,它们将有助于了解材料的各种结构,并为一种材料的改性或一种新材料的制备提供依据。

材料结构的表征有不同的层次,它可以通过对宏观性能的测试来判断材料的不同结构;也可以采取一些物理方法来确定材料的微观结构;还可以依靠一系列波谱的方法来了解材料的化学组成。本章将依照从宏观到微观到化学组成的顺序择要地介绍这些方法。

### 3.2 热分析技术

通过对宏观性能的测试来判断材料的结构,这是一些经典的,然而也是非常有用的方法,特别是当今科学的发展又为之增添了新的内容,使之更成为相当见之有效的方法。材料的宏观性能包括对材料最为基本的力学性能,以及其他的一些物理性能,如热、光、电、磁等性能,其中比较通用、方便、有效、成熟的要数热分析技术。

热分析可以定义为:测试材料的物理和化学性能随温度变化的技术。热分析在目前已经发展成为一种综合性的技术,常用的有热重分析(TG)、差热分析(DTA)和差示扫描量热分析(DSC)、

逸出气体分析(EGA)、动态力学分析(DMA)、以及其他一些热分析方法,并具有非常完备的多功能仪器,它们往往具有上述各种分析的配置和能力。每次测试的试样量只需要几毫克。热分析技术在各种材料的研究中应用十分普遍。

### 3.2.1 热重分析

热重分析是测量作为温度或时间函数的物质质量变化的一系列方法。热重分析可以分为两大类:

1. 与质量变化有关的静态方法,如:

(1)等压质量变化的测定

记录物质的平衡质量在挥发性产物的恒定分压下随温度( $T$ )的变化。

(2)等温质量变化的测定

记录物质在恒温下质量对时间的依赖关系。

2. 与质量变化有关的动态方法,如:

(1)热重法(TG)

记录物质在受控速率下加热或冷却的环境中质量随时间或温度变化的一种方法。

(2)微分热重法(DTG)

是获得热重曲线对时间或温度的一阶导数的一种方法。

以较为常用的热重法为例,这是一种连续地测量并记录试样失重的动态方法。热重法也有两种不同的测量方式:

(a)失重体现为是恒定升温速率下温度( $T$ )的函数,即对于温度来说是一种动态的方式;

(b)失重体现为是恒定温度下时间( $t$ )的函数,即对于温度来说是一种静态的方式。

由热重法得到的试验谱图称之为热重谱图或热重曲线,图3-1中的曲线A即是一条典型的温度动态方式的热重曲线,谱图的横坐标是温度 $T/K$ ,纵坐标是试样的失重/mg,显示了试样的绝对质量( $m$ )随温度的恒定升高而发生的一系列变化。试样绝对

质量( $m$ )的变化可以包括一个、二个、三个、甚至更多个阶段,如图中从质量  $m_0$  到  $m_1$ ,从  $m_1$  到  $m_2$ ,从  $m_2$  到 0 就是三个非常明显的失重阶段,它们表征了试样在不同温度范围内发生的挥发组分的挥发,以及在不同温度范围内发生的分解产物的挥发,从而可以推断试样的组成或热性能。

当然,图 3-1 中的曲线 A 是一条典型的热重曲线,事实上的热重曲线很可能是无法如此明了地区分各个阶段,甚至会成一条连续变化的曲线。这时,测定曲线在各个温度范围内的变化速率就显得格外重要,微分热重曲线:

$$dm/dt = f \quad (3-1)$$

是热重曲线的一阶导数,它能很好地显示这些速率的变化,从而把试样随温度的变化区分为不同的阶段。图 3-1 中的曲线 B 即是这样一条微分热重曲线,它的峰值指示了失重(质量变化)的最大速率,峰面积正比于试样的总失重。

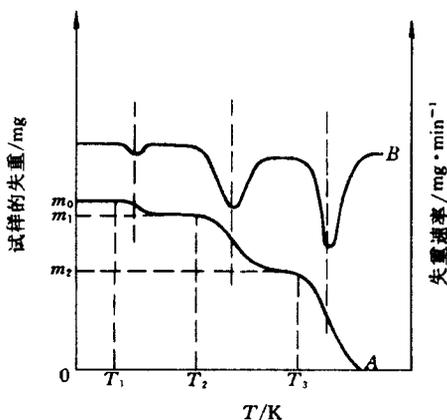


图 3-1 典型的热重曲线与微分热重曲线图  
A:热重曲线 B:微分热重曲线

### 3.2.2 差热分析和差示扫描量热分析

差热分析是在试样与参比材料处于控制速率下进行加热或冷

却的环境中,在相同的温度条件时,记录两者之间的温度差随时间或温度的变化。

差示扫描量热分析是在试样与参比材料处于控制速率下进行加热或冷却的环境中,在相同温度条件时,记录在两者之间建立零温差所需的能量随时间或温度的变化。

差热分析和差示扫描量热分析所得到的谱图或曲线常画成在恒定加热或冷却的速率下随时间或温度变化的形式,其横坐标相应于时间或温度,作差热分析测量时,纵坐标为  $\Delta T/K$  (试样与参比物之温差),而作差示扫描量热分析测量时,纵坐标为  $(\frac{d\Delta C}{dt})/J \cdot K \cdot s^{-1}$  (试样池与参比池之功率差)。图 3-2 是典型的差热分析或差示扫描量热分析曲线,曲线向相反的方向出峰表明了试样发生吸热和放热的不同热现象,曲线与基线间的峰面积正比于试样中热焓的变化,基线的移动代表了试样的热容(或质量)的变化。差热分析和差示扫描量热分析曲线反映了所测试样在不同的温度范围内发生的一系列伴随着热现象的物理或化学变化。换言之,凡是有热量变化的物理和化学现象都可以借助于差热分析或差示扫描量热分析的方法来进行精确的分析,并能定量地加以描绘。

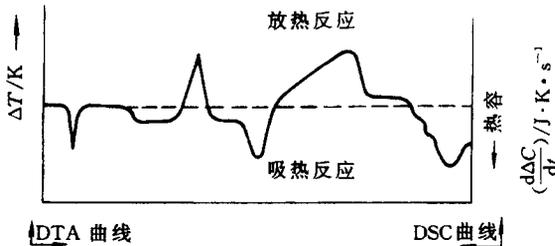


图 3-2 典型的差热分析或差示扫描量热分析曲线图

### 3.2.3 热分析技术的应用

热分析技术被广泛地应用于固态科学中。从理论上讲,凡是

与热现象有关的任何物理和化学变化都可以采取热分析方法进行研究,如材料的固相转变、熔融、分解甚至材料的制备等。同时,这些变化还能被定量地描绘,可以直接测量出这些变化过程中所吸收或放出的能量,如熔融热、结晶热、反应热、分解热、吸附或解吸热、比热容、活化能、转变熵、固态转变能等。

热分析可用来研究热动力学,如包含下述类型分解过程的反应:



能通过热重分析解决,其热失重速率  $k$  可用阿仑尼乌斯(Arrhenius)方程表示:

$$k = \frac{dm}{dt} = Am^n e^{-E/RT} \quad (3-3)$$

式中,  $A$  为指前因子;  $m$  为剩余试样的质量;  $n$  为反应级数;  $dm/dt$  为反应速率( $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ , 或  $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ );  $E$  为活化能;  $R$  为摩尔气体常数;  $T$  为绝对温度。

(3-3)式以对数形式表示为:

$$\ln k = \ln\left(\frac{dm}{dt}\right) = \ln A + n \ln m - E/RT \quad (3-4)$$

通过差热分析或差示扫描量热分析能容易且准确地研究多形体相变。由于材料的许多物理和化学性质随结构相变的发生可能被改变或完全改变,因而对它们的研究极为重要。例如期望阻止某一材料发生相变或改变相变温度,除了设计或寻找全新的材料外,在现有材料中加入某种添加剂形成固溶体以改变其性质常常要更好些。随着固溶体成分的不同,相变温度通常发生很大变化,因此,差热分析或差示扫描量热分析可以作为监测材料性质和组成的一种较灵敏的方法。

热分析的结果可用于材料的鉴定或分析。如果材料完全是未知的,单靠热分析是不够的,但它们可以从一组材料中找出其差

异。热分析同样可以根据材料热性能的差异来确定它们的纯度。

热分析在相图的测定中也非常有用,特别是与其他技术联用时更是如此。热分析能定性和定量地描绘、研究材料分解的机理和历程,这为材料的应用和改性提供了依据。至于对材料变化中的能量变化,热分析所得到的结果可达到相当准确地步。

### 3.3 显微技术

人的眼睛只能分辨  $1/60$  度视角的物体,这相当于在明视距离下能分辨  $0.1\text{mm}$  的目标。光学显微镜通过透镜将视角扩大,提高了分辨极限,可以达到  $200\text{nm}$ 。随着材料科学的发展,人们对于显微分析技术的要求不断提高,观察对象也越来越细,如要求分辨几纳米或更小的尺寸。

一般光学显微镜,通过扩大视角可提高的放大倍数不是无止境的。阿贝(Abbe)证明了显微镜的分辨极限取决于光源波长的大小。在一定的波长条件下,超越了这个极限度再继续放大将是徒劳的,所得到的影像是模糊不清的。

如果说热分析技术是一种通过宏观性能的测试来判断材料结构的方法,那么显微技术是一种直观表征材料微观形貌的方法。显微技术是采用显微镜作为工具来进行材料分析的,最常用的显微镜有光学显微镜、透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)。分辨本领是显微镜能够分辨最细细节的能力。影像的分辨率是指一给定影像再显时的最细的细节。

显微镜一般观察的对象是某一材料的表面或断面,有时也可以是专门的制样,如切片等。光波的性质从根本上限制了光学显微镜分辨细节的能力,光学显微镜法分辨率有限,大约  $1\mu\text{m}$ ,所得到的的是有关材料微细的裂纹、裂缝、气泡等。电子显微镜具有较高的分辨率,如材料研究最通用的扫描电子显微镜法,其分辨率可达  $10\sim 20\text{nm}$ ,能得到极好的立体表面形态图象,甚至能观察到结晶现象。光学显微镜已很为人们所熟悉,本节将着重介绍电子显

显微镜。

### 3.3.1 透射电子显微镜

透射电子显微镜(TEM)与光学显微镜相似,但是,前者是采用电子束而不是可见光束,同时,采用电子透镜或电磁透镜来代替普通的玻璃透镜。

透射电子显微镜的一个重要的组成部分是电子枪,它通常是由产生热电子的钨丝制成的,用高压(50~100kV,甚至达到1MV)使电子加速,然后用一套静电透镜或电磁透镜将电子束聚焦在试样上。电子束穿过放在一专用支架上的试样,试样面积的极限直径为2mm,或更小些,而它的厚度只有几百纳米(对加速电压为100kV的透射电子显微镜而言)。用两个或多个附加的静电透镜或电磁透镜成像,观察或拍摄在荧光屏上的影像。通过改变透镜电流能控制透镜的强度,用这种方法可以简便而迅速地改变放大的倍数。因为空气会使电子强烈地散射,所以采用真空泵和油扩散泵使显微镜镜筒真空度达到 $1.33 \times 10^{-3}$ Pa或更低些。在电子显微镜中最好的分辨本领大约为0.2~0.5nm。

透射电子显微镜应用于材料的研究工作可以得到材料内部细微的形态与结构、晶格及微孔大小分布等讯息,对某些材料的研究是非常有用的。但是,因为在50~100kV的加速电压范围内,电子只有很弱的穿透能力,所以被测试样必须是由对电子有高透明度的材料构成,同时不能超过大约20nm的厚度,否则,只能采取扫描电子显微镜的方法,根据对表面或断面的立体形态来判断材料的细微结构。

### 3.3.2 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(SEM)是在试样表面的微小区域形成影像的。以5~10nm直径的电子束扫描试样,电子束与试样相互作用产生一系列现象,如高能背散射电子、低能二次电子、吸收电子、X射线和可见光(阴极发光)等。这些现象得到的任何一种信号都能用探测器连续地监测。将探测器信号放大并通常转化成阴极射线

管的亮度信号,阴极射线管的扫描速度与电子束轰击试样表面同步,这样,使试样表面的每个扫描点与阴极射线管屏上相应的点有着对应的关系。电子束扫描试样表面的区域与阴极射线管屏上相应的面积相比较是很小的,阴极射线管屏上影像的放大倍数是屏上距离与在试样上相应距离之比。

扫描电子显微镜几乎可以应用在任何试样的表面或断面的研究,通过对表面或断面形态的观察和分析,可得到多相材料的微细结构、晶区、粗糙的表面、断裂的表面及其机理的探讨、材料的粘合及其失效、材料的填充或增强情况、材料的表面处理、材料的缺陷等等。因此,扫描电子显微镜可以说是一种材料研究必不可少的工具或方法。

### 3.4 X射线衍射技术

电子显微技术能够得到材料的多相结构和晶格信息,但是要用作晶体物质的指纹鉴定和用于晶体结构的测定,必须采用X射线衍射技术。X射线衍射技术自本世纪初开始已成为材料研究中最重要和最有用的技术之一。

#### 3.4.1 X射线的产生及X射线的衍射和散射

X射线是波长为 $0.1\text{nm}(10^{-10}\text{m})$ 左右的电子辐射,处于 $\gamma$ 射线和紫外线之间的电磁波谱区。当高能带电粒子(例如被30kV高压加速的电子)与物质碰撞时,电子被减速或停止运动,其失去能量的一部分转变成电磁辐射,产生X射线。

几乎所有衍射实验用的X射线都是单色X射线,它们是通过一系列不同的过程产生的。一束电子被30kV电压加速,并使之碰撞一个金属靶,如铜靶。入射电子有足够的能量,使某些铜的 $1s$ 电子电离(图3-3),处于较外层轨道( $2p$ 或 $3p$ )上的一个电子立即下落,占据空的 $1s$ 能级,在此跃迁中所释放的能量表现为X辐射。跃迁能有确定的数值,从而产生特征的X射线谱(图3-4)。铜靶的 $2p \rightarrow 1s$ 跃迁叫做 $K_{\alpha}$ ,其波长为 $0.15418\text{nm}$ ;  $3s \rightarrow 1p$ 跃迁

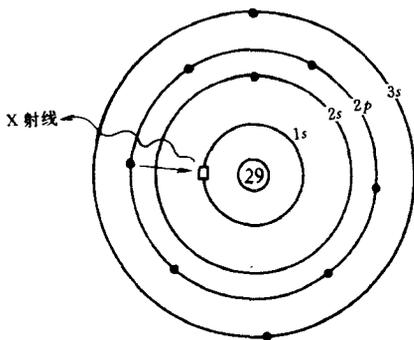


图 3-3 铜  $K_{\alpha}$  X 射线的产生

叫做  $K_{\beta}$ ，波长为  $0.13922\text{nm}$ 。 $K_{\alpha}$  跃迁比  $K_{\beta}$  跃迁更经常发生，由此产生的强度较大的辐射用于衍射实验中。实际上， $K_{\alpha}$  跃迁是一个双重跃迁，

$$K_{\alpha_1} = 0.154051\text{nm}$$

$$K_{\alpha_2} = 0.154433\text{nm},$$

这是因为相对于  $1s$  空轨道的自旋态而言，发生跃迁的  $2p$  电子有两种自旋态，从而使跃迁能量有微小差别。在某些 X 射线实验中，由  $K_{\alpha_1}$  和  $K_{\alpha_2}$

辐射产生的衍射是不可分辨的，观察到的是一条单线或一个斑点，而不是一条双重线。

能发生 X 射线的靶金属，除了铜之外，还有铬、铁、钼、银等，它们的  $K_{\alpha}$  和  $K_{\beta}$  线波长各不相同，按摩西利 (Moseley) 定律，波长与金属的原子序数  $Z$  有关：

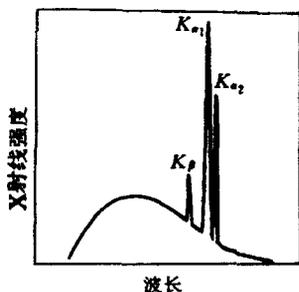


图 3-4 铜的 X 射线发射谱

$$f^{1/Z} = \left(\frac{c}{\lambda}\right)^{1/Z} \propto Z \quad (3-5)$$

可以用锆、镍、锰等金属制成的吸收滤光片,将  $K_\alpha$  与  $K_\beta$  线分开。

把一晶体单色器插入直射的 X 射线束中,能得到单色的辐射。

一试样吸收 X 射线辐射的数量决定于该物质对给定波长 X 射线的吸收系数。

线性吸收系数  $\mu$  定义为照射到试样上入射 X 射线束,与其穿透 1cm 试样物质后 X 射线束强度之比的自然对数,表达式为:

$$I/I_0 = e^{-\mu l} \quad (3-6)$$

$$\mu = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I} \quad (3-7)$$

式中,  $I_0$  是入射 X 射线束的强度;  $I$  是透射 X 射线束的强度;  $\mu$  是线性吸收系数;  $l$  是试样的厚度。

质量吸收系数  $\mu_m$  定义为用材料的密度  $\rho$  去除线性吸收系数:

$$\mu_m = \mu / \rho \quad (3-8)$$

质量吸收系数  $\mu_m$  与物质的物理和化学状态无关,则有以下公式:

$$\mu_m = CN_A Z^4 \lambda^n / A \quad (3-9)$$

式中,  $N_A$  是阿伏加德罗 (Avogadro) 常数;  $Z$  是原子序数;  $A$  是吸收原子的相对原子质量;  $\lambda$  是波长;  $n$  是指数,  $n$  在 2.5~3.0 之间;  $C$  是常数,它对所有元素几乎相同。由方程式 (3-9) 确定的质量吸收系数  $\mu_m$  称为原子的截面。

当一束单色的 X 射线照射到试样上时,除了吸收之外,可以观察到两个现象:

1. 如果试样具有周期性的结构(晶区),则 X 射线被相干散

射。在这一过程中,入射光与散射光之间没有波长的改变,也没有相关的损失。这个过程称为 X 射线衍射效应,可用宽角 X 射线衍射测量。

2. 如果试样是具有不同电子密度的非周期性的结构(晶区和非晶区),则 X 射线被不相干散射。在这一过程中,有波长的改变,也有入射光与散射光之间相关关系的改变。这个过程称为漫射 X 射线衍射效应(简称散射),用小角 X 射线散射测量。

产生 X 射线衍射效应的条件是满足布喇格(Bragg)定律:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3-10)$$

式中,  $d$  是相邻晶面对间的垂直距离(称为  $d$  间距);  $n$  是正整数;  $\lambda$  是波长;  $\theta$  为入射 X 射线与晶面的夹角,称为布喇格角(图 3-5)。布喇格角的限定是十分严格的,只要入射角与它相差十分之几度,通常反射束就会完全相消。当一束平行单色 X 射线射入单晶时,部分射线径直穿过晶体,符合布喇格公式所指明条件的则发生衍射。衍射线与穿透射线的夹角为  $2\theta$ ,即为入射线与晶面夹角的 2 倍。衍射与未衍射束间的夹角由图 3-5 可知是两倍的布喇格角,即  $2\theta$ 。

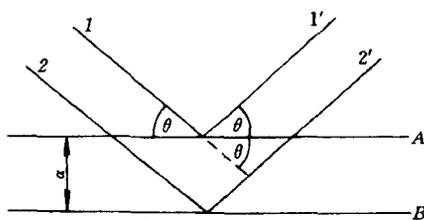


图 3-5 X 射线衍射布喇格定律

测定 X 射线衍射及散射有两种通用的方法:

- (a) 使用照相底片的照相法;
- (b) 使用不同种类的 X 射线探测仪的衍射仪法。

如考虑最基本的要素, X 射线衍射实验需要一个 X 射线源、所研究的样品及用于收集衍射 X 射线的检测器, 这三个要素决定了不同的 X 射线技术:

- (a) 辐射: 单色的或是可变波长的;
- (b) 样品: 单晶、粉末或固体块;
- (c) 检测器: 辐射计数器或照相胶片。

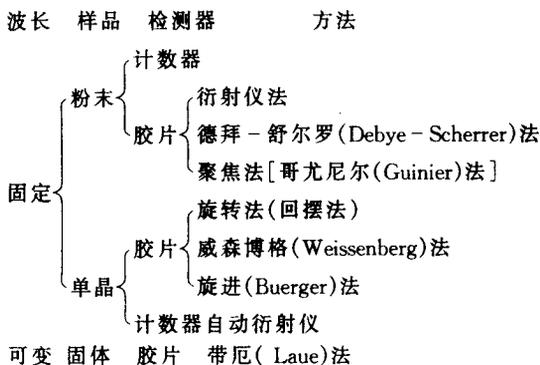


图 3-6 X 射线衍射技术的分类及检测方法

图 3-6 总结了最重要的技术。带厄 (Laue) 法几乎专用于冶金学, 在此不进行讨论。其他方法都使用单色辐射, 以下将简要的予以介绍。

### 3.4.2 粉末法 X 射线衍射分析

粉末法 X 射线衍射分析的原理, 如图 3-7 所示。粉末法顾

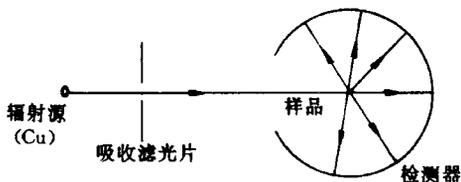


图 3-7 粉末法 X 射线衍射分析原理

名思义,所针对的是研成细粉的样品,当一束单色 X 射线照到样品上,在理想情况下,样品中晶体按各种可能的取向随机排列,各种点阵面也以每个可能的取向存在,对每套点阵面,至少有一些晶体的取向与入射束成布喇格角,于是对这些晶体和晶面发生衍射。

在粉末法 X 射线衍射分析中,衍射束的检测可以采用环绕样品的带状照相胶片,具体地说有德拜-舒尔罗法和哥尤尼尔法,或者采用与图象记录仪相联可移动检测仪,如盖治尔(Geiger)计数器(衍射仪)。

德拜-舒尔罗粉末法是最早使用、也是最简单的一种方法。对衍射来说,它的要求是符合布喇格定律,而布喇格角是一个立体的角,因此,实际上衍射束组成的是一个圆锥面,衍射束与未衍射束间的夹角是  $2\theta$ ,圆锥角是  $4\theta$ (图 3-8)。每组晶面都有自己的

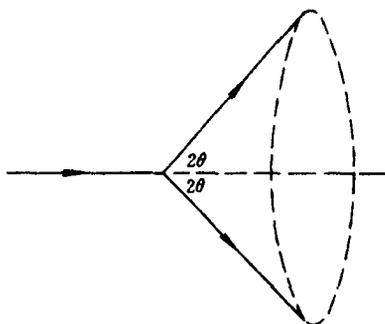


图 3-8 粉末法中衍射线的圆锥面

衍射圆锥,在环绕样品的带状照相胶片上记录的将是一组组对称分布的圆弧,具体如图 3-9 所示。图中的圆孔分别为入射束的进

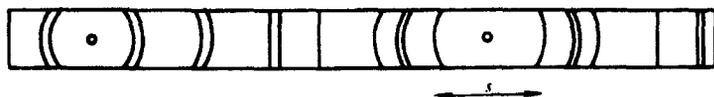


图 3-9 德拜-舒尔罗粉末法示意图

口和未衍射束的出口,根据圆弧间的距离  $s$  和胶片的半径  $r$ ,可以计算出  $d$  间距:

$$\frac{s}{2\pi r} = \frac{4\theta}{360^\circ} \quad (3-11)$$

较之德拜-舒尔罗法近代的照相方法是聚焦法,或称为哥尤尼尔法。它与德拜-舒尔罗法的差异在于采用了会聚的强入射束,射线束照射到样品上,得到高分辨的衍射束,聚焦在底片上,它们的衍射图是呈线段形的,如同图 3-10 那样,其横坐标是  $\theta$  或  $2\theta$ ,纵坐标是衍射强度。

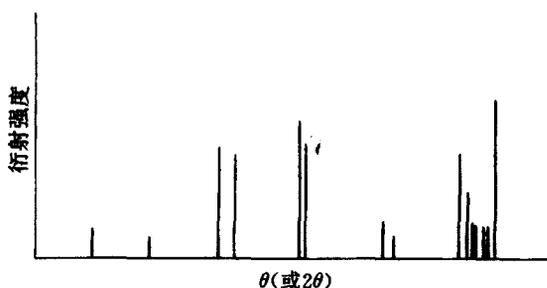


图 3-10 哥尤尼尔粉末法示意图

现代粉末法 X 射线衍射分析更多采用的是衍射仪法。衍射仪法同样采用会聚的入射束,然而它在记录纸上给出的是一系列像波谱图那样的分辨率很高的峰,其横坐标是  $2\theta$ ,纵坐标是衍射强度,图 3-11 给出的即是一张衍射仪记录图。衍射仪法是一种非常有效和快速的物相分析方法。

如本节开始所介绍的那样,X 射线衍射技术能有效地用于晶体物质的指纹鉴定和用于晶体结构的测定。粉末法的重要用途即在于对材料的结晶相和化合物进行定性鉴定,是材料研究中最重要和最有用的技术之一。每种晶相都有本身特征的粉末衍射图,它们像人们的指纹一样,可用于对晶相的鉴定。从粉末图能得到两个很重要的数据——峰位(即  $d$  间距)和强度,在应用粉末图作

鉴定时,最应注意的是峰位,同时兼顾衍射峰的强度。由国际粉末衍射标准联合会(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)公布的粉末衍射卡片是粉末法 X 射线衍射分析最有用的工具,它们以增补的方式发表,每年以数百张的速度增加,可见其发展之快和用途之广。

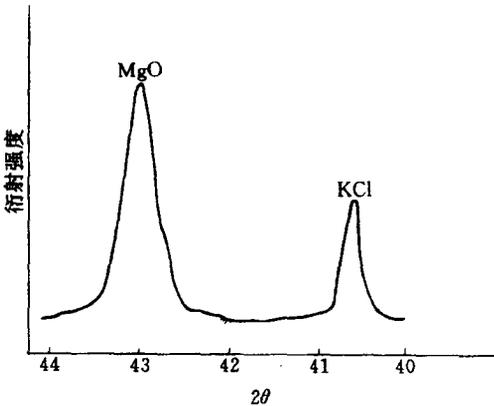


图 3-11 MgO 和 KCl 混合物衍射仪记录图的一部分

### 3.4.3 单晶法 X 射线衍射分析

单晶法 X 射线衍射分析的对象是单晶样品,主要应用于测定单胞和空间群,还可测定反射强度,完成整个晶体结构的测定。

单晶法 X 射线衍射分析的检测器采用胶片(照相法)或计数器(计数器法)。单晶衍射仪的计数器法主要是收集衍射强度数据。照相法技术有三种:旋转或回摆法,威森博格法和螺旋法。这三种方法的原理基本相同,主要的差别在于对所得到的照片解释和测量更加简单和容易,通过对这些照片的分析能获得晶胞的各项参数。

以照相法技术中的旋转或回摆法为例,在这种方法中,将晶体粘在细玻璃丝上,使单胞的一根轴在竖直方向,并环绕这根轴作旋

转或回摆,一束水平 X 射线投影到晶体上,围绕晶体的圆筒状胶片检测得到的衍射束。冲洗后的胶片上呈现的是一排排平行的点,每个点与晶体中一组特定晶面对应。照片有两项主要的用途。其一是斑点分布和强度的对称性。特别是假如照片上半部是下半部的镜像(图 3-12),晶体环绕它固定的竖直轴即是一条对称轴。其二是测出竖直方向上单胞大小的数值。

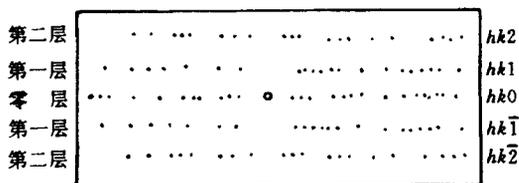


图 3-12 旋转法得到的回摆示意图

图 3-12 的零层是通过照片中心的那一系列斑点。假设晶体有正交对称性,并将  $c$  轴置于竖直方向,则  $a$  轴和  $b$  轴在水平方向。由密勒(Miller)指数的定义,  $(h k 0)$  型的晶面有一个平行于  $c$  轴的共同方向。由于入射 X 射线是水平的,垂直于  $c$  轴,所有自  $(h k 0)$  晶面的衍射束也都是水平的,这些束从晶体中水平地辐射出来,在胶片上出现的即是零层的斑点。

下一层斑点,与从  $(h k 1)$  晶面组的反射相对应,余此类推。零层列上斑点的位置由该组晶面的  $d$  间距决定,因此就与  $h$  和  $k$  的值有关。具有大的  $d$  间距的晶面以小的布喇格角衍射 X 射线,这些斑点接近于胶片中心的孔(这个孔是未衍射的 X 射线的出口,和布喇格角等于零相对应)。

在研究一种新晶体时,通常用这种方法开始。只要将晶体的一个轴置于竖直方向,就能从照片上得到这个方向的单晶参数。为得到其他的晶胞参数(两条边,三个角),必须分析每排斑点。

### 3.5 波谱技术

材料结构的表征有不同的层次,以上介绍的热分析系通过对外观性能的测试来判断材料的不同结构;显微分析和 X 射线衍射分析系采取一些物理方法来确定材料的微观结构;本章进一步将依靠一系列波谱的方法来了解材料的化学组成。它们将显示出组成材料的化学元素,以及这些元素所处的化学环境,在某些情况下,它们也能一定程度地反映出材料的微观结构。

#### 3.5.1 波谱技术的原理

波谱技术最基本的原理可以归纳为是某种特定波长、强度的辐射能通过特征能态间的跃迁后而引起电磁波谱。

表 3-1 列出了采用不同波长(波数或频率)辐射能的波谱技术以及相应的名称。

表 3-1 电磁波谱

转变的类型	区域的名 称	波 长		波 数 $\text{cm}^{-1}$	频 率 Hz	光 子 eV	能 量 J	区域中的波谱 类型
		m	nm					
核自旋	无线电 频率				$-10^9$	$-10^{-6}$		核 磁 共 振 (NMR)
电子自旋	微波	$-10^{-1}$	$-10^8$	$-10^{-1}$			$-10^{-24}$	微波光谱, 电 子顺磁共振 (EPR)
		$-10^{-2}$	$-10^7$	-1	$-10^{10}$	$-10^{-5}$	$-10^{-23}$	
分子转动	远红外	$-10^{-3}$	$-10^6$	$-10^1$	$-10^{11}$	$-10^{-4}$	$-10^{-22}$	红外光谱(吸 收-发射)
		$-10^{-4}$	$-10^5$	$-10^2$	$-10^{12}$	$-10^{-3}$	$-10^{-21}$	
分子振动	红外	$-10^{-5}$	$-10^4$	$-10^3$	$-10^{13}$	$-10^{-2}$	$-10^{-20}$	红外吸收光 谱
				$-25000$				
				$-10^4$	$-10^{14}$	$-10^{-1}$		
	近红外	$-10^{-6}$	$-10^3$	$-10^4$			$-10^{-19}$	近红外吸收 光谱
				$-8000$				

续表

转变的类型	区域的名称	波 长		波 数 cm <sup>-1</sup>	频 率 Hz	光 子 eV	能 量 J	区域中的波谱类型
		m	nm					
价电子和成键电子	可见			- 3500		- 1		紫外 - 可见吸收发射光谱
	紫外	- 10 <sup>-7</sup>	- 10 <sup>2</sup>	- 10 <sup>5</sup> - 2000 - 1650 (N <sub>2</sub> 净化)	- 10 <sup>15</sup>	- 10 <sup>1</sup>	- 10 <sup>-18</sup>	
	远紫外	- 10 <sup>-8</sup>	- 10 <sup>1</sup>	- 10 <sup>6</sup>	- 10 <sup>16</sup>	- 10 <sup>2</sup>	- 10 <sup>-17</sup>	
内壳电子	X - 射线	- 10 <sup>-9</sup>	- 1	- 10 <sup>7</sup>	- 10 <sup>17</sup>	- 10 <sup>3</sup>	- 10 <sup>-16</sup>	X - 射线发射吸收荧光 - 衍射光谱
		- 10 <sup>-10</sup>	- 10 <sup>-1</sup>	- 10 <sup>8</sup>	- 10 <sup>18</sup>	- 10 <sup>4</sup>	- 10 <sup>-15</sup>	
					- 10 <sup>19</sup>			
核	γ - 射线	- 10 <sup>-11</sup>	- 10 <sup>-2</sup>	- 10 <sup>9</sup>			- 10 <sup>-14</sup>	中子活化分析, 穆斯鲍尔 (Mössbauer) 光谱

以往的波谱技术称之为光谱技术, 因为当时的辐射能大多是一些光波, 而事实上, 电磁波是一类更广义的辐射能, 光谱仅仅只是电磁波的一种, 所以现在的波谱技术应是含义广泛的电磁波谱技术。按照这样的概念, 象核磁共振技术等都属于波谱技术。电磁波谱的波长范围很宽, 应用在不同的电磁波波段往往采用不同的波长单位, 有: 纳米 (nm)、微米 (μm)、厘米 (cm) 和米 (m)。

特征能态间的跃迁在波谱技术中完全遵守量子理论, 因此, 从严格的角动讲, 这些能态的跃迁都应是不连续的, 采用波谱技术所得到的记录图纸应称之为谱图, 而不能称之为曲线, 相应的能态跃迁也应称之为谱带或谱线, 不能称之为峰。这些都应是一些很重

要的概念。

波谱技术可以总的分为两大类:吸收波谱和发射波谱。这些波谱详细可参见表 3-2。

表 3-2 波谱技术分类

吸收波谱	发射波谱
紫外、可见分光光谱	发射光谱
红外分光光谱	荧光光谱
微波光谱	磷光光谱
X 射线吸收光谱	
核磁共振谱	
电子自旋共振谱	

### 3.5.2 紫外、可见分光光谱

波谱技术中的关键是检测组成材料的各种微粒在辐射能条件下的特征能态的跃迁。分子的总能量可以由下列几项组成:

1. 电子的能量( $E_{\text{电}}$ );
2. 振动能量( $E_{\text{振}}$ );
3. 转动能量( $E_{\text{转}}$ );
4. 平动能量( $E_{\text{平}}$ )。

分子吸收电磁辐射时能量的变化,  $\Delta E$  由下式给出:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{电}} + \Delta E_{\text{振}} + \Delta E_{\text{转}} + \Delta E_{\text{平}} \quad (3-12)$$

式中,  $\Delta E_{\text{电}}$  是电子能态跃迁的能级之差;  $\Delta E_{\text{振}}$  是振动能态跃迁的能级之差(通常  $\Delta E_{\text{振}}$  比  $\Delta E_{\text{电}}$  值约小 10 倍);  $\Delta E_{\text{转}}$  是转动能态跃迁的能级之差( $\Delta E_{\text{转}}$  值比  $\Delta E_{\text{振}}$  值约小 10 倍或 100 倍);  $\Delta E_{\text{平}}$  是平动能态跃迁的能级之差( $\Delta E_{\text{平}}$  值非常小, 在吸收波谱中是不重要的)。

当一束单色辐射透过某一样品(有时也可能从样品表面反射)时, 它的部分波长(或频率)的能量可能被样品特定地吸收, 以透过(或反射)的辐射强度对辐射波长作图, 在吸收大的波长处透过(或

反射)强度小,这就是样品的吸收光谱。

紫外、可见分光光谱所反映出来的能态跃迁是电子的能态跃迁,因此紫外、可见分光光谱是一种典型的电子吸收光谱。它们对材料最有效的分析是材料结构中的共价多重键、多重键的共轭体系,以及这些体系得以扩展的氧、氮、硫原子中的非键合电子。

在紫外、可见分光光谱中,光波的单位多采用波长来表示,由表 3-1 可以知道,紫外光(UV)区的波长范围是  $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ ,而可见光(VI)区的波长范围是  $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 。

对于一张紫外、可见光谱图来说,最应注意的是谱带的位置、谱带的强度和谱带的形状三要素。其中关于谱带的形状,从理论上讲应是不存在的,因为谱带是没有宽度和形状的,它们应是一条条孤立的线,然而,由于种种原因,谱带呈现出的形状却类似一般的波峰,有时甚至采取对波峰的解释能解决许多实际的问题,紫外、可见分光光谱中的定量分析即是其中很明显的一例。

紫外、可见分光光谱可以用作定性分析,但其并不像 X 射线衍射分析、红外光谱那样具有指纹分析的功能。紫外、可见分光光谱更多地用于定量分析,这是一种相当有效、精确和快速的分析方法。

紫外、可见分光光谱用于定量分析的基础是朗伯-比尔定律。

朗伯定律:入射光被溶液吸收的多少与液层厚度成正比。

比尔定律:在单色光条件下,入射光被溶液吸收的多少与溶液的浓度成正比。

朗伯-比尔定律:溶液对光吸收的程度与液层厚度和溶液浓度的乘积成正比。

朗伯-比尔定律可以表示为:

$$\lg \frac{I_0}{I} = abc \quad (3-13)$$

式中,  $\lg \frac{I_0}{I}$  表示光通过溶液时被吸收的程度;  $I_0$  为入射单色光的

强度;  $I$  为透射光的强度;  $c$  为溶液的浓度;  $b$  为液层的厚度;  $a$  为一常数, 称为吸光系数。对于  $\lg \frac{I_0}{I}$ , 如果光完全不被吸收, 则  $I = I_0$ ,  $\lg \frac{I_0}{I} = 0$ ; 如果被吸收程度越大,  $I$  远小于  $I_0$ , 则  $\lg \frac{I_0}{I}$  值也就越大。一般把  $\lg \frac{I_0}{I}$  称为消光度, 用  $E$  表示, 或称为光密度、吸光度, 分别用  $D, A$  表示。如果溶液浓度用  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  表示, 液层厚度用  $\text{cm}$  表示, 吸光系数  $a$  称为摩尔吸光系数, 用  $\epsilon$  表示, 则:

$$A = \epsilon bc \quad (3-14)$$

摩尔吸光系数的物理意义是:  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度的溶液放在  $1 \text{ cm}$  厚的比色皿中, 在一定波长下测得吸光度的数值。样品吸收入射光越多, 则  $\epsilon$  越大, 该显色反应也越灵敏。

假如混合物中各组分是化学惰性的, 则吸光度具有加和性, 即混合物的总吸光度等于各成分的吸光度之总和:

$$\begin{aligned} A &= A_1 + A_2 + A_3 + \cdots \\ &= \epsilon_1 c_1 b + \epsilon_2 c_2 b + \epsilon_3 c_3 b + \cdots \\ &= (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \epsilon_3 c_3 + \cdots) b \end{aligned} \quad (3-15)$$

这一性质对多组分分析是有用的。

从另一角度看, 辐射能照射到样品, 其吸收强度还可以用透光度  $T$  表示:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (3-16)$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} \quad (3-17)$$

特别应该注意的是吸光度与透光度并不是互为倒数, 它们之间是倒数的对数关系, 并且透光度不具备加和性。

不仅有颜色的样品可以进行紫外、可见分光光谱分析, 而且无

色的样品也同样能进行分析,只要它们对紫外光能够吸收,上述的定律和公式也都能适用。

紫外、可见分光光谱分析最初只是用于极稀的溶液,可现在这个概念已经有所扩展,它们还能适用一些固体的溶液——多组分的固体样品。

紫外、可见分光光谱分析已具有相当长的研究和应用历史,所以它们的技术和经验也是十分成熟的。大量的条件和要求可以方便地从塞特勒(Sadtler)卡片、有关手册、工具书上系列地得到,就如前述的 X 射线粉末衍射卡片一样容易。

### 3.5.3 分子振动波谱

分子振动波谱主要包括红外光谱和激光喇曼光谱两大光谱体系。红外光谱是一种吸收光谱,而激光喇曼光谱实际上却是一种散射光谱。之所以把这两大光谱体系结合在一起,是因为它们的检测对象是一致的,主要是针对于分子的振动,而且它们的结果是具有互补性的。

当一束红外光照射到样品的时候,某些频率可能被吸收,而另一些频率则被透过或反射。这些特征能态吸收的机理是由于不同分子的偶极矩变化而引起的能级变化。参阅本章的(3-12)式,分子能级的变化主要是后三项,即分子的振动、转动和平动能量。分子的平动不可能导致它们的偶极矩变化,因此,红外光谱能检测到的仅仅只有分子的振动和转动的能级变化。更进一步地看,对于一般固体样品而言,分子自由转动的可能性很小,所以在大多数固体样品中,红外光谱检测到的是分子振动的能级变化,是典型的分子振动光谱。

在红外光谱技术中,能量的量子特征吸收通常用波数  $\text{cm}^{-1}$  来表示。在一张红外图谱中,一般横坐标为波数,纵坐标为吸收的强度。图中一根根、一组组谱带反映了样品中不同分子的不同振动或转动的特征能态跃迁。

红外光谱的范围是波长  $0.78 \sim 1000\mu\text{m}$ ,如果用波数来表示

是  $12\ 820\sim 10\text{cm}^{-1}$ , 表 3-3 列出了红外光谱中的不同区域以及所相应的分子能态特征跃迁:

红外区 $12\ 820\sim 10\text{cm}^{-1}$	}	近红外区	$12\ 820\sim 4\ 000\text{cm}^{-1}$	O—H, N—H 振动的倍频及 合频吸收
		中红外区	$4\ 000\sim 200\text{cm}^{-1}$	分子基频振动的吸收
		远红外区	$200\sim 10\text{cm}^{-1}$	分子纯转动吸收及晶体的晶格 振动多出现区

其中最有用的是中红外区, 通常所说的红外光谱往往指的是这个范围的红外光谱。近红外区的光谱在定量分析中经常用到。

对于分子振动, 当它们从正常稳定的基态跃迁到第一激发态时所吸收的能量, 称之为基频吸收。在化学领域里, 基频吸收的范围在上表的中红外区。实际上, 分子振动并不是严格谐性的, 随着能级的增加, 能级间的间隔越来越小, 因此, 从基态到第二、第三激发态的跃迁也是可能的, 这时的能量吸收被称之为倍频吸收。在另一种场合下, 当一个光量子的能量正好严格等于两个基频跃迁的能量之和或之差时, 它能同时激发两个基频至激发态, 这时的能量吸收称之为合频吸收。当光量子的能量等于两个基频跃迁的能量之和时, 更具体地称之为和频吸收; 等于两个基频跃迁的能量之差时, 称之为差频吸收。

除了基频、倍频和合频吸收外, 分子振动还有不同的模式, 如沿着键的方向的伸缩振动、垂直于键的方向的弯曲振动(变形振动、面内摇摆振动、面外摇摆振动、扭绞振动……)等等。

红外光谱欲检测的对象是分子的振动和转动, 对于这里“分子”的概念, 应该理解是基团, 而不应该是通常化学中严格的分子。一个复杂分子的红外光谱, 实际上是组成这个分子的各个基团的总的特征能量的吸收。分子中的各个基团在分子中并不是孤立的, 它们是处在一种特定的化学环境中, 是受到这个环境的影响和制约的。因此, 它们对红外的吸收在保持一个特定的范围条件下, 会有一些较小的, 但在大多情况下能明显辨别的位移, 这对于判断

基团在分子中的位置,确定分子的结构是相当有用的。在某些情况下,甚至分子间的相互作用也会影响到这种吸收谱带的位移。

综上所述,一个分子的红外光谱图中,将会有一组组的谱带与分子中的某一基团相对应。这些谱带表征的是这一基团的各种振动模式的基频、倍频或合频的吸收;并且这些振动模式的基频、倍频或合频的吸收,根据基团在不同的分子环境中,会有明显的可鉴别的位移。这些对于严格判断一个分子的结构,有时甚至是分子间的结构是非常有用和确切可靠的。

红外光谱广泛应用于材料的定性分析和鉴定中,随着科学技术的深入发展,它将进一步不仅是确定一种材料,还能够确定这种材料的纯度及杂质情况,并给出杂质的红外光谱。

红外光谱虽然不能十分准确地进行定量分析,但在某些场合下却是非常有用的。对于材料来讲,往往不可能进行彻底分离之后再行组分分析,有时非破坏性的定量分析也常常是分析中的一个难题。这时,红外光谱能根据吸光度的测量和材料组分的吸光系数,方便地给出材料的大致组分情况,即组分的“浓度”。

红外光谱的定量分析技术与紫外、可见光谱的定量分析技术完全一样,可以利用朗伯-比尔定律来进行。对于多组分的材料来说,利用(3-15)式采取解联列方程的方法,可以很快地得出材料各组分的含量:

$$\begin{cases} A_1 = (a_{11}c_1 + a_{12}c_2 + \cdots + a_{1m}c_m)b \\ A_2 = (a_{21}c_1 + a_{22}c_2 + \cdots + a_{2m}c_m)b \\ \vdots \\ A_m = (a_{m1}c_1 + a_{m2}c_2 + \cdots + a_{mm}c_m)b \end{cases} \quad (3-18)$$

式中, $A$ 是吸光度; $a$ 是吸光系数; $c$ 是“浓度”; $m$ 是组分数; $b$ 是样品的厚度。这里已全面地考虑了材料组分之间对吸光度的相互影响。如果假设材料组分之间没有相互作用,那么简单地利用朗伯-比尔定律就能得出组分的含量:

$$c = \frac{A}{ab} \quad (3-19)$$

红外光谱的定量分析能很有效地应用于多组分材料、材料的添加剂含量、材料的不纯物分析等方面。红外光谱对于某些材料的结构特征(结晶、取向)也能有所作为。

一张红外光谱图中,谱带的位置、谱带的形状和谱带的相对强度是解析这张图谱的三个要素。对于材料不论是定性分析,还是定量分析,红外光谱图的三个要素都是十分重要的,有时一个很小的变化,往往表征了材料结构上有很大的差异。

喇曼光谱是一种散射光谱,但它与红外光谱一样,反映了分子振动的特征能态吸收。

喇曼光谱基于一种光散射效应——喇曼效应。当一束频率为 $\nu$ 的光照射到一透明样品上时,除了透射和反射之外,有部分会发生散射。这些散射光中,大部分的频率仍是 $\nu_0$ ,其强度约为原来的 $1/1000$ ,此种散射称为瑞利散射,属于量子理论中的弹性碰撞。另一极小部分的频率变为 $\nu_0 \pm \Delta\nu$ ,其强度仅约为原来的 $10^{-6}$ ,此种散射称为喇曼散射,属于量子理论中的非弹性碰撞。喇曼散射包括斯托克斯散射(能量为 $E - \Delta E$ )和反斯托克斯散射( $E + \Delta E$ )。这里频率的变化实际是一种能量的变化(图3-13),它与分子的振动和转动的能级变化有关。因此与红外光谱一样,喇曼

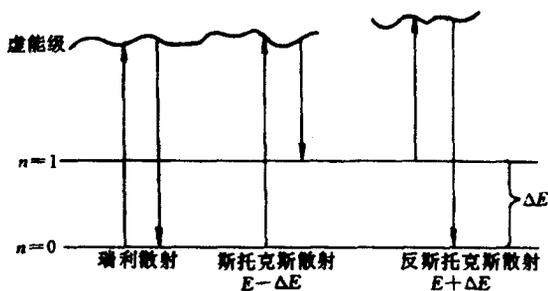


图3-13 光散射效应

光谱也是一种表征分子振动和转动能级变化的分子振动光谱,能有效地应用于分子的结构分析。

在喇曼光谱中,如果设入射光的频率  $\nu_0$  为零点,则所得到的图谱与红外光谱图是一致的。这同样体现了由于分子振动和转动能级变化而引起了对入射光的特征吸收。在这一方面看,喇曼光谱与红外光谱是相同的。

喇曼光谱与红外光谱的差异在于喇曼光谱的特征能量吸收的机理是与其产生诱导偶极矩变化的振动或转动有关,而红外光谱的特征能量吸收的机理是与其产生偶极矩变化的振动或转动有关。喇曼光谱是基于入射光的散射,而红外光谱是基于入射光的透射和反射。在这些方面,喇曼光谱与红外光谱是不同的,但非常重要,它们却是互相补充的。

从上述的介绍可以知道,对于材料中分子不同的振动或转动模式,喇曼光谱与红外光谱的活性是不同的,也可以互为补充。对于低对称性的分子,易产生偶极矩的变化,红外光谱有强谱带,这对于极性分子或取代基团的分析有利。对于高对称性的分子,易产生诱导偶极矩的变化,喇曼光谱有强谱带,这对于非极性分子或取代基团的分析有利。

在喇曼光谱中,分子的概念同样应理解为分子或组成分子各个基团。

#### 3.5.4 核磁共振谱和电子自旋共振谱

核磁共振谱是检测处于外磁场中磁核的能级,由于吸收射频区电磁辐射能而发生跃迁的一种分析表征技术。磁核电磁辐射能吸收是材料分子中原子核磁性的函数。将吸收的射频能对外磁场作图就得到一张核磁共振谱图。

原子核就其核自旋分类,只有核自旋量子数( $I$ )大于零的核才能吸收电磁辐射。根据磁核的不同,核磁共振谱可以分为氢谱、碳谱、氮谱、磷谱等,而采用较多的是氢谱和碳谱。以下主要以氢谱为例来介绍有关的核磁共振谱技术。

在一张核磁共振谱图中,谱线的位置、谱线的强度、谱线的分裂和谐线的宽度是解析这张谱图的四个要素。

处于外加静磁场中的各种氢原子核——质子的进动频率是不一样的。这些频率虽然有一定的范围,可是它们的精确频率值却取决于它们的化学环境,具有一定的偏差时,称之为化学位移。

一种核的进动频率(吸收位置)很难用绝对频率单位来测量,通常测量的是与选定参照物的频率差。化学位移就是某一质子的吸收位置与一参比质子的吸收位置之差。最常用的参照物是四甲基硅(TMS)。

化学位移由磁场强度及频率的大小来决定的。

化学位移可以用下述几种单位来表示:

1. 频率单位。频率  $\nu$  的大小用 Hz 表示。

2. 量纲为 1 的量。这时化学位移的值  $\delta$  与所使用的射频无关,将化学位移的频率值除以所使用的射频,再乘以  $10^6$ ,即得到  $\delta$ 。

3.  $\tau$  单位。

$$\tau = 10 - \delta \quad (3-20)$$

$\delta$  作为正数处理。

当外磁场的磁场强度为 14 092 G 时,四甲基硅的质子正好在 60 MHz 共振,在这一点上,  $\delta = 0$ ,  $\tau = 10$ ,其他质子的信号位置相对于四甲基硅来测量。

一张核磁共振谱图中谱线的位置即是这种化学位移的体现。化学位移是核磁共振谱技术中的基础和关键。

谱线的强度是样品中各种质子特征吸收的能量,是代表这种信号的强度,具体地讲,就是谱线的高度。

核磁共振谱图中,每个能量吸收信号的高度(如以波峰角度看,是信号下的面积)正比于该材料分子(实质上是基团)中氢原子的数目。谱图中,对每一信号高度的测量(或是峰面积的积分),可

标绘出一条台阶状的连续曲线,曲线中每一个台阶的高度相对应于一种特征能量的吸收数量。而曲线中这些台阶高度的比例就是分子(基团)中不同类型氢原子数目的比例。采用核磁共振的这种技术能对材料进行定量分析。

谱线的分裂是将一个含磁核的体系置于磁场内,导致能级数增多的现象。

在一个核磁共振谱信号中,代表一种质子的谱线数目(多重性)与这个基团中质子的数目无关,却与相邻基团中质子的数目有关。谱线的分裂是由于相邻基团中质子间的自旋偶合作用而引起的,并与这些邻近质子所能具有的自旋取向数目有关。这种现象称为自旋-自旋偶合或自旋偶合。一种质子信号的多重性有 $(n+1)$ 的规则, $n$ 是相邻基团质子的数目(这一规则也有一些例外情况)。

关于谱线的宽度,这与受激核的寿命有关。如果受激核的寿命很短,在核磁共振谱上将给出很宽的吸收谱线;如果受激核的寿命较长,在核磁共振谱上将给出窄的吸收谱线。

核磁共振分析能精确地对材料的分子精细结构进行表征,在分子结构表征中十分有用。

电子自旋共振谱是与核磁共振谱在机理上相类似的一种表征技术,但由于产生能级跃迁的微粒和机理不同,吸收入射波的频率范围也不同,则应用领域也有较大的差异。

电子自旋共振谱是检测处于外磁场中分子(或基团)的未成对的电子自旋能级由于吸收微波频率电磁辐射能而发生跃迁的一种分析表征技术。将吸收的微波能对外磁场作图就得到电子自旋共振谱图。

成对电子不能给出电子自旋共振谱;一个在相同轨道上没有电子配对的未成对电子能给出电子自旋共振谱。

解析电子自旋共振谱图的四个重要的特征是:谱线的形状、谱线的强度、谱线的位置和谱线的裂分。

电子自旋共振谱能有效地应用于某些材料的制备、变化过程和机理的描述,以及相应的分子结构、微观结构的特点和差异的判别。

### 3.5.5 原子吸收光谱

不同类型波谱分析的目标是不相同的,紫外、可见光谱的检测对象是分子的多重键和多重键的共轭体系;红外光谱和喇曼光谱的检测对象是分子的振动和转动;核磁共振谱的检测对象是磁核;电子自旋共振谱的检测对象是未成对电子;而原子吸收光谱的检测对象是某些元素,具体的是代表元素基本性质的最小粒子——原子。

原子吸收光谱法是以待测元素的特征光波,通过样品的蒸气,被蒸气中待测元素的基态原子所吸收,由辐射光强度的减弱来测定该元素存在的方法。

原子吸收光谱可以在推测的前提下,对材料的组成元素进行定性确定,即定性分析;但原子吸收光谱更多和更有效的是应用在材料的元素组成的定量分析中。原子吸收光谱定量分析的基础仍然是紫外、可见光谱定量分析中介绍的朗伯-比尔定律,仅仅在某些符号习惯性的用法上有些差异,这里不再作重复的介绍。在定量分析中,为了准确和方便的目的,常采用已知浓度的工作曲线进行相对测定。

原子吸收测量装置一般包括空心阴极灯光源、原子化器、分光系统和检测系统四个部分,由这些部件组成的仪器称为原子吸收分光光度计。原子吸收光谱通常采用火焰或无火焰方法把被测元素转化成基态原子。空心阴极灯提供谱带宽度很窄的、吸收所需要的共振谱线。经过原子吸收后,辐射光强度被减弱,再通过单色器将欲测的吸收线与其他谱线分开,然后投射到光电倍增管上进行光电转换,将光信号转化为电信号,电信号经过放大、检测后进行读数。

采用原子吸收光谱进行元素的定量分析,这种方法已经非常

成熟,从一般的手册或工具书都能找到相当详细的分析过程和数据等。例如火焰原子吸收法对各种元素的测定条件(波长、火焰种类、条件等)、分析和测定中应注意的问题等;无焰原子吸收法对各种元素的测定条件(灵敏度值、检出限量、30s 热解时间的最高热解温度值、最佳原子化温度值等)、分析方法说明等。原子吸收光谱已成为材料元素组分定量分析的一种十分有用的方法。

### 3.5.6 发射光谱

以上几节介绍了波谱分析中的吸收光谱,本节将介绍基于特征能量吸收相反过程的发射光谱。

发射光谱的基础是线光谱。根据最低能量原则,原子中的电子通常总是稳定地在能量最低的轨道上运转,这时的电子处于基态。当原子或离子受到光、热、电或高速粒子轰击的作用时,部分电子有可能获取能量而跃迁到能级较高的轨道,电子的这种状态称为激发态。电子由基态跃迁到激发态过程中所进行的特征能量吸收,这是吸收光谱的基础。外层电子最容易激发,但这种处于激发态的电子是很不稳定的,它们会以放出光量子的形式放出多余的能量,回到较低的能级,这便是发射光谱的基础。

激发态电子回到低能级所放出的辐射线频率为:

$$\nu = (E_1 - E_2)/h \quad (3-21)$$

式中, $\nu$ 为放出的辐射线的频率; $E_1$ 和 $E_2$ 分别为电子较高和较低能级的能量; $h$ 为普朗克常量,其值是 $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ 。受激的电子很多,只要符合选择原则,电子就可能发生跃迁。当它们从不稳定的高能级回到低能级时,可以一次回到基态的能级,也可以经过几个中间能级再回到基态能级,同时释放出不同频率的光量子。这样的跃迁过程就会产生波长不同的谱线,形成具有特征的发射光谱。光谱谱线的波长(或频率)与被测材料的组成元素以及元素外围电子的结构有关。每种元素都有自己的特征谱线,这是发射光谱定性分析的基础。同时,谱线的强度与材料中元素的含

量有着一定的关系,这是发射光谱定量分析的基础。

发射光谱仪的主要部件为激发光源、色散装置和记录(探测)设备三个部分。激发光源包括直流电弧、交流电弧、高压交流火花、电感耦合等离子体、激光、辉光放电等。光谱的色散采用棱镜或光栅来完成。探测设备主要是照相测量和光电计数装置。

发射光谱可以较多地应用于材料组成元素,特别是金属元素的定性和定量分析。它也属于一种十分成熟的分析方法,有关的操作条件、技术和注意事项都可以大量地在手册或工具书上方便地找到。

### 3.5.7 火焰原子发射法

火焰原子发射法是把待测的材料或成分溶解配制成一定的溶液。该溶液借助定组成的助燃和可燃气体喷入火焰,其目标分析物的原子被激发产生光辐射,而辐射光通过滤光片或单色器分离成不同波长的谱线(这些谱线对于不同的元素具有其特征性)。它们被投射到光电池或光电倍增管上,产生光电流,经检测系统可以得到谱线的强度,从而达到对被测材料或成分中元素的定性和定量分析的目的。火焰原子发射法实质上是一种在火焰高温条件下激发的发射光谱检测方法。

影响火焰原子发射法精度的因素很多,主要取决于激发情况的稳定性和分析溶液的组成。火焰原子发射法的分析对象也是材料的元素,特别是某些金属元素的定性和定量组成的情况。在定量分析中,为了取得待测元素的准确含量,一般需要首先绘制出该元素在相同分析条件下的工作曲线,通过与工作曲线的对照比较得出所要求的数据。

火焰原子发射法作为一种经典的元素分析方法,能非常方便地在各种分析书籍上找到具体详尽的操作技术、注意事项和各种有关数据。

### 3.5.8 荧光分析和 X 射线荧光分析

荧光分析和 X 射线荧光分析也属于元素分析中常用的发射

光谱方法,它们的原理基于待测样品在入射光照射下受激发,并同时释放是具有特征性的二次光量子辐射,这些辐射在入射光停止照射时也随之消失,它们称之为荧光。通过对这些荧光的检测,达到对材料的定性和定量分析的目的。当入射光是紫外光(有时也可以是可见光)时,相应发出的二次辐射一般是可见光。这种分析方法通常简单地称之为荧光分析;而当入射光是 X 射线时,相应发出的二次辐射为二次 X 射线,此时的方法称之为 X 射线荧光分析。

荧光的发生是由于样品在吸收一定的入射光之后能发出波长较长的荧光,因此溶液的荧光强度与该溶液的吸光强度和样品中荧光物质的荧光效率有关,其关系可以用下式表示:

$$F = \phi \times 2.3 I_0 \epsilon c l \quad (3-22)$$

式中,  $F$  是荧光强度;  $\phi$  是荧光效率;  $I_0$  是入射光每秒钟每平方厘米的强度;  $\epsilon$  是摩尔吸光强度;  $c$  是荧光物质的浓度;  $l$  是液槽厚度。对于某一荧光物质的稀溶液,在一定频率和一定强度的射线照射下,如被吸收的百分数不太大(不超过 2%),而且溶液的浓度很小( $\epsilon c l \leq 0.05$ )的话,则它发射的荧光强度与该溶液的浓度成正比。

荧光分析的分析对象是一般的无机物和有机物(荧光光度分析)。这些荧光物质的定量分析,其相应的资料在普通的分析化学书籍中也能容易地找到。

对于 X 射线荧光分析来说,要产生 K 系的特征射线,是使样品吸收入射的 X 射线,元素原子的 K 层电子受激发生跃迁,外边 L 层、M 层能级上的电子立即补充其空位,产生出元素的特征 X 射线,利用分析晶体可将各元素所产生的特征 X 射线分开,以探测系统记录其元素特征 X 射线的强度,从而达到对样品中各种元素的定性分析和定量分析的目的。

以上介绍的各种发射光谱方法都能对材料进行元素的定性和

定量分析,但针对具体的材料种类和分析的目的而言,往往根据其有效性、准确性、习惯性、经济性和实际条件选择其中的某一种方法,这在一般的材料研究都会有较详细的介绍。

### 3.5.9 材料的表面分析技术

无论哪一种材料,无论材料处在哪一种环境之中,都存在着它的表面或者界面。从广义的角度来讲,表面和界面都属于材料的同一个概念,即材料与外界环境(或其他材料)的接触部分。在大多数的情况下,材料是通过它的表面与外界发生联系,传递它的性能和作用的,因此从这一方面来看,材料的表面显得十分重要。从更深入的一方面来看,材料由于它的制备方法不同或与外界的接触方式不同,其结构组成与材料的内部存在着较大的差异,这赋予了材料表面特殊的性能和作用,这是非常值得详加研究的。

材料的表面分析技术与上述的各种分析方法不同,它并不是一种具体的分析方法,而是一种综合的分析技术。它可以是上述各种分析方法在表面研究中的应用,如红外光谱、X射线衍射分析等;也可以是一些对表面分析特别有效的专门方法,如化学用电子能谱(ESCA)等。

鉴于这样的特点,在结束本章之前,有必要对这一近年来发展得很快分析技术加以介绍和探讨。

在上述的各种通用的分析方法中,可以以红外光谱为例来介绍其在材料表面分析中的应用。

红外光谱是研究材料表面物理性质和化学性质的具有指示性的重要技术之一。经典的红外光谱是通过材料样品对透射红外光束的特征吸收来得到所要求的综合信息的。然而,对于相当多的材料而言,它们对红外光是不透明的,无法采用这些经典的方法进行分析检测。这一障碍激励了大量科学家投入到对红外分析技术在更广领域的开发应用研究之中,并取得了相当的进展。这里仅想介绍其中的衰减全反射(ATR)光谱法。

衰减全反射光谱法的基础,如图3-14所示。根据光学的全

反射定律,一束红外光经过棱镜照射到样品上,棱镜的折射率是  $n_1$ ,样品的折射率是  $n_2, n_1 > n_2$ ,当入射角比临界角  $\alpha$  大时,即

$$\sin\alpha > \frac{n_2}{n_1} \quad (3-23)$$

时,产生全反射现象。全反射的实质上并非是在样品的表面上直接被反射,入射光是进入到样品的一定深度(几微米)之后再返回表面反射,同样带有样品特征吸收的信息,产生象透射光谱一样的效果,这就是一般的红外反射光谱法。

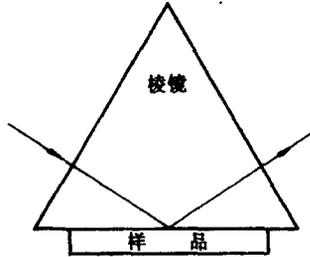


图 3-14 光学全反射定律示意图

采用这种简单的红外反射光谱法进行样品的表面测定,特别是测定从空气-样品界面反射出来的反射光,其光谱对样品折射系数变化的依赖性大于对样品吸收作用的依赖性;其次,这种光谱具有吸收光谱一阶导数的形状,不易剖析;最后,有些样品在红外区的折射系数变化很小,获得的光谱十分微弱。但是,如果测定的反射光不是来自空气-样品界面,而是来自样品和具有高折射系数的光学元件界面(图 3-14),其反射光谱不仅会显著增强,而且与吸收光谱也十分相似。这即是由法罗福特(Fahrefort)和哈瑞克(Harrick)几乎同时提出的衰减全反射光谱法。

由于材料科学和高科技的日益发展,科学家们对于材料表面的形貌、组成、化学状态和电子结构的微观(分子、原子水平)信息等变得越来越感兴趣。最近的十几年来,一些对材料表面分析特别有效的方法和技术纷纷被建立了起来,并得到了广泛的应用。一些目前比较常用而又重要的表面分析技术有:X光光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、俄歇电子能谱(AES,SAM)、电子

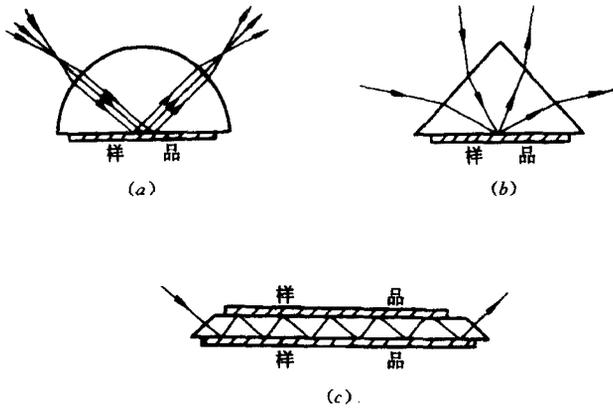


图 3-15 用于反射红外光谱的内反射元件  
 (a) 半圆柱形 ATR 元件, 光束平行照射在样品表面上  
 (b) 等腰棱镜 ATR 元件, 光束能以广角分布在样品表面上;  
 (c) MIR 反射元件

能量损失谱(EELS)、二次离子质谱(SIMS)、离子散射谱(ISS)等。X 光光电电子能谱是由瑞典 Uppsala 大学的西亚哥巴恩(K. Siegbahn)为首的研究小组发明的, 他们发现, 各元素在 X 光光电电子能谱谱图上呈现出各自的特征峰, 而且这些峰会随化学环境不同而发生化学位移, 因此认为可利用作为化学分析之用, 于是把它称为化学用电子能谱(ESCA)(Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis)。下面就简单地介绍化学用电子能谱的基本原理。

化学用电子能谱测定的是分子与一束单能量软 X 射线相互作用而释放的电子结合能。一束软 X 射线与壳层电子相互作用时可以发生如图 3-16 所示的几种情况, 即:

- (1) 光电离过程, 这个过程失去一个壳层电子(发射光电子);
- (2) 甩激, 这也是一个光电离过程, 但同时伴随着价电子从占有能级激发到空能级;
- (3) 甩离, 这个光电离过程伴随着价电子的电离。

检测出这些发射电子的能量得到电子壳层能谱, 其特征如图

3-17 所示。由它可得到以下几方面的有用信息：

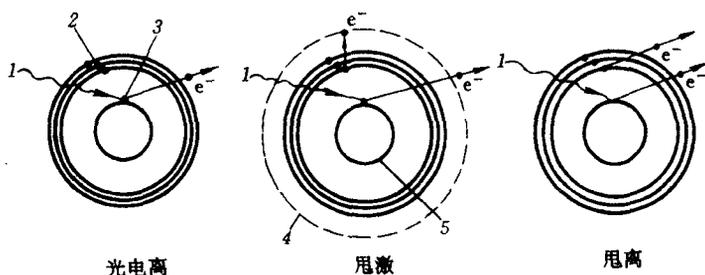


图 3-16 分子中电子与软 X 射线的相互作用

1. X 射线 2. 价电子 3. 内壳层电子 4. 空能级 5. 占有能级

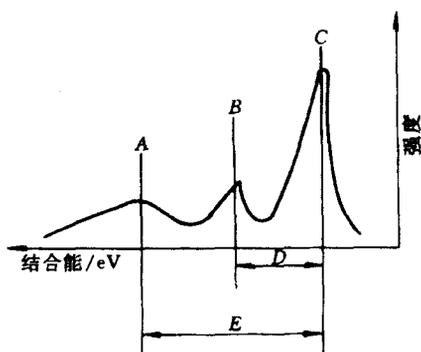


图 3-17 电子壳层能谱示意图

A. 俄离峰； B. 俄激峰； C. 光电离峰； D. 俄激能量差(单位 eV)； E. 俄离能量差(单位 eV)

- (1) 壳层电子的结合能；
- (2) 俄激和俄离过程引起的能级差；
- (3) 价电子的能级；
- (4) 未配对电子的分布、自旋态；
- (5) 确定结构特征；
- (6) 研究单个壳层能级光电子的角分布可得到有关样品的表

层和底层不均匀性的信息。

化学用电子能谱的一个很大的特点就是可以通过一次测试能够对非均匀材料样品表面区获得细致而有用的信息。化学用电子能谱技术的典型取样深度小于 10nm, 可谓是一种真正的表面分析技术, 因此这就十分良好地弥补了通常分析方法的某些表面测试的不足之处, 成为用于表面分析的有突出性能的仪器和方法。当然, 化学用电子能谱提供的数据与光谱技术相比显得不够精细, 在一些应用领域里, 它的分辨能力、灵敏度等方面比光谱技术差, 但是它通过一次测试所得到的非常丰富的信息以及针对样品表面所得到的信息, 与光谱技术等方法互相补充, 可以得到相当有效的结果。

## 第四章 材料制备化学

### 4.1 化学合成与材料制备

对于一个材料科学的研究者来讲,化学合成是材料制备的基础,通过化学合成可以制得具有一定化学组成、结构和性质的材料。但随着科学的不断发展,研究者更深刻地体会到化学合成并不是材料制备的全部内容,材料的物理结构状态往往对材料的性质也起着相当大的,有时甚至是决定性的作用。因此,材料制备并不是通常所说的化学合成或化学制备,实质上是一个极其复杂的化学和物理的综合变化过程。材料制备是一项横跨化学学科和物理学科的制备技术。关于这方面的例子枚不胜数,液晶材料的问世就非常能够说明问题。液晶材料具有许多特殊的功能,这在现代的科学中应用得越来越广泛,而这些功能主要取决于材料的一个重要的物理状态——液晶态,化学的组成和结构使某些材料具有了液晶性的可能性,这是一个基本点,但只有在形成液晶这种物理形态的条件下,才会真正具备液晶的特殊性能。

当前,材料制备总的目的可以分为四大方面,即:

1. 制备一系列材料以研究这些材料的特殊性能;
2. 制备一系列结构相关的材料以研究材料的结构与性能之间关系;
3. 制备一系列新种类的材料;
4. 制备一系列特殊规格的材料。

本章对于经典的化学合成方法或制备技术将不再一一列举,这些方法在常见的化学教科书或专业技术书籍中都有广泛的介绍,仅将就一些材料的制备方法,即一些在“湿化学”实验室中并不

常见的方法作一定的概念性介绍。很自然地,这些制备方法所针对的目的产物,不只是通常的化合物,而是一些以材料形式出现的晶体材料、微晶材料、无定形材料和有机聚合物材料。对于不同类型材料的制备,可以有一些相同的方法或技术,但也有更多针对不同材料特点的方法或技术。

## 4.2 晶体材料的制备

### 4.2.1 陶瓷法

在恒温的条件下,利用原料化合物的反应来制备材料,这是最通常的方法,而如果这些原料化合物都是固体的话,那么这种方法就称之为陶瓷法,也称为固态反应法,经典地制备一般陶瓷材料常用这种方法。

制备多晶形固体最广泛采用固态形式直接反应的方法,其原料也是一些固体的晶体物质,它们互相混合,通过接触的界面发生离子的自扩散和互扩散,或原有化学键的断裂和新化学键的形成及新物相的生成,晶体结构产生变化,这种变化向固体原料内部或深度扩散,导致了一种新多晶材料的生成。

在一般的外界条件(如温度、湿度、压力等)和时间范围内,固体通常不易发生反应,或仅仅能发生一些微不足道的反应,只有在一定的较强烈的反应条件下,如加热至  $1\ 000\sim 2\ 000^{\circ}\text{C}$  的甚高温,固体反应才会有显著的速率,因此,陶瓷法制备多晶材料往往都是在这样一些强烈的条件下进行的。动力学和热力学两种因素在陶瓷法的固态反应中都是极为重要的,热力学通过考虑一个特定反应的吉布斯自由能变化来判断该反应能否发生,而动力学因素决定反应进行的速度。

陶瓷法需要的高温条件,目前已能较方便地得到,如电弧炉可得到高达  $3\ 000^{\circ}\text{C}$  的温度,而大功率的  $\text{CO}_2$  激光设备可达  $4\ 000^{\circ}\text{C}$  高温。如果原料中有挥发性较大或有对大气敏感的化合物,反应可以在封闭的真空或在有惰性气氛的容器里进行。有时,固态反

应的容器材料也可能要加以选择,如用铂、钽等不活泼金属或硅、铝、锆等的氧化物。

下面可通过  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以 1:1 摩尔比生成尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的具体反应来了解固态反应的大致过程。

从热力学的角度考虑, $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以发生反应生成尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,这个反应的实质是反应物晶体结构所发生的变化。反应物  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与生成物尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的晶体结构有其相同处和相异处,在  $\text{MgO}$  和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的结构中,氧离子均为立方密堆积排列,而在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的结构中,氧离子为畸变的六方密堆积排列;另一方面  $\text{Al}^{3+}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  结构中均占据八面体的间隙位,而  $\text{Mg}^{2+}$  在  $\text{MgO}$  结构中占据八面体的间隙位,在  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  结构中却占据四面体的间隙位。

从动力学的角度考虑,这个反应实际上在常温下的反应速率极慢,反应进行比较困难,只有当温度超过  $1200^\circ\text{C}$  时,反应才能明显地进行,至于要使反应进行完全,必须将粉末混合物在  $1500^\circ\text{C}$  温度下加热数天才能达到。反应速率慢的原因可以简单地归结为  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  晶核的生长困难以及随之进行的扩散困难。

在成核过程中, $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  必须相互紧密接触,共享一个公用面[如图 4-1(a)所示],在公用面上进行比较困难的相互反应。反应之所以难以进行是因为反应物与生成物的结构有明显的差异,以及生成产物时涉及大量的结构重排(化学键必须断裂和重新组合,原子也需要做相当大距离的迁移等),一般认为  $\text{MgO}$  中的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的  $\text{Al}^{3+}$  本来是被束缚在它们固有的格点位置上,欲使它们跳入邻近的空位是不易的,仅在极高的温度下,这些离子具有了足够的能量后,才能从正常的格位上跳出并在晶体中扩散。当然,对于  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的成核可能也包括这样一些过程,氧离子在原来的位置上进行结构重排,与此同时, $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  通过  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体间的接触面互相交换。

虽然成核过程是困难的,但随后进行的反应——扩散过程(包括产物层的增厚)却更加困难。为使反应进一步进行和产物  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  层的厚度增加,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  必须通过已存在的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  产物层[图 4-1(b)]正确地发生相互扩散到达新的反应

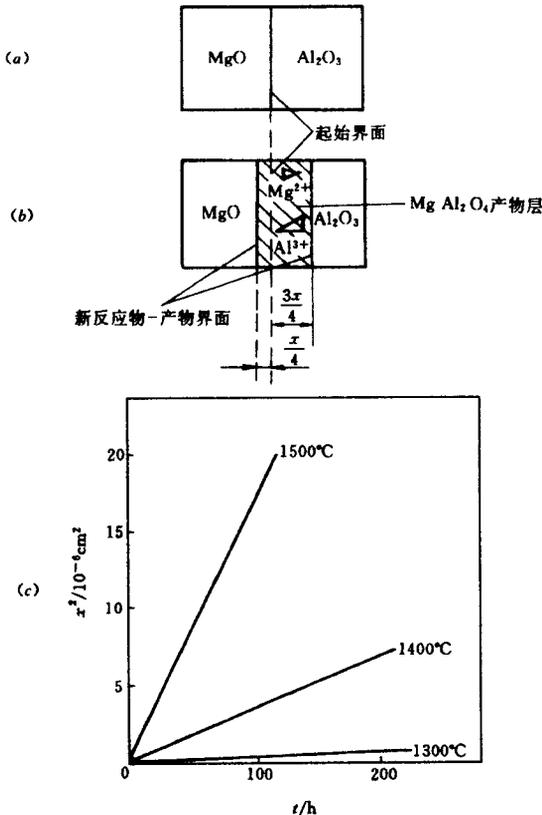


图 4-1 固态反应示意图

(a)  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶反应时相互紧密接触状态;

(b)  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶中阳离子互扩散反应;

(c)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  产物层厚度  $x$  与温度和时间的关系

界面。在此阶段有两个界面： $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  与  $\text{MgO}$  之间以及  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间的界面。因为  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  通过扩散到达和离开这些界面是进一步反应的速率的决定步骤，那么这就不难理解扩散过程慢的原由，即使反应在高温下进行也很慢，且其反应速率随着尖晶石产物层厚度的增加而降低。

影响固体反应的具体因素很多，但其基本点在于从反应的热力学和动力学来考虑。

从上面的例子不难看出，尽管陶瓷法应用得很多，也能制备出许多非常有价值的材料，但显然存在着不少欠缺的方面，其最主要的有四点：(a)反应只能在相界面进行，随后的扩散过程也十分困难；(b)反应最终得到的往往是反应物和产物的一个混合体系，极难分离或提纯；(c)即使反应进行得再完全，也很难得到一个纯相的体系；(d)还存在反应容器污染产物的问题。这些欠缺的方面由于研究者的不断努力已有了相当多非常吸引人的改进，如减小扩散途径的长度，采取冷冻干燥、喷雾干燥、共沉淀、溶胶-凝胶和类似的方法，使反应颗粒的直径缩小，使之从几十微米降低到几十纳米等，但要彻底消除上述欠缺是不太可能的，因为这是方法本身所决定的。

要消除上述欠缺，制备反应可以向两个不同的方向发展改进，一个方向是向极端条件发展，即采取超高温 ( $>1\ 600^\circ\text{C}$ )、高压和超高压、电离辐射、射频、太阳炉、激光、仿宇宙、仿地、冲激波等手段；另一方向是向缓和的条件发展，称之为软化学 (soft chemistry)。

#### 4.2.2 化学法

与陶瓷法相比，制备晶体材料较常用的另一类方法——化学法，则能够得到前者所难以得到的高纯和均相的材料，并且能够在较低的温度条件下，采取较容易的方法来得到所需制备的材料。

化学法较多采用的三种具体方法是：前身物 (Precursor) 法、局部氧化还原法和局部离子交换法。这些方法都能得到具有很大表

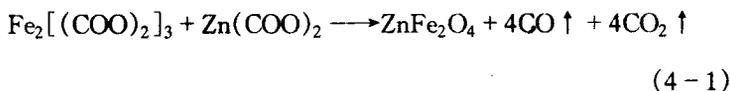
面积的材料,对于制备催化剂载体或其他很细的粉体材料非常有用。局部化学反应的方法还常常能产生一些亚稳态相,这也是一般方法不能得到的。

### 1. 前身物法

要在较短的时间里和较低的温度下进行固态反应并得到均匀的产物,其最好的方式是使反应物能在原子级水平上的混合,即制备一个有确定反应物比例的单相(单一的化合物),这样一种固态的相称之为前身物,它们在加热之后能得到所设计的目的产物,前身物法以此而得名。

一些三元的氧化物就可以采用热解前身物的方法来制备,譬如尖晶石型的铁氧化物  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$ ),它们就是可以通过通式为  $M_3Fe_6(CH_3COO)_{17}O_3OH \cdot 12C_5H_5N$  的乙酸盐前身物热分解来制备,而这些乙酸盐前身物可以作为高纯度的含有确定  $M:Fe$  比例的晶体而事先从溶液中制备。

当然,要得到其化学计量与产物的化学计量一致的单一的前身物并不总是能够实现的,因此,近些年来,较为方便的固溶体前身物被较多地采用了。仍以制备尖晶石型的铁氧化物为例,如  $ZnFe_2O_4$ ,它可以用锌和铁的可溶性硝酸盐作为反应物,以 1:2 的摩尔比溶解在水中,将溶液加热,加入草酸,使锌和铁的草酸盐逐渐共沉淀在一起即是一固溶体前身物,它包含的正离子已在原子水平上均匀混合,并符合 1:2 的摩尔比。把上述固溶体沉淀过滤,以通常方式焙烧,由于混合的均一化程度高,反应所需的温度明显低于陶瓷法,仅 1 000℃ 左右:



### 2. 局部氧化还原法

关于氧化还原反应,一般的化学教材中已有了较多的讨论,它可以通过化学和电化学两种方式来实现,在这里仅着重介绍一下

材料制备化学中采取插层反应来达到局部氧化还原的方法。

某些晶体具有一定程度的结构开放性,这也就是说它们能允许一些外来的原子或离子扩散进入或逸出晶体结构,使原来晶体的结构和组成发生变化,生成新的晶体材料。要使原子或离子扩散进入或逸出晶体结构,可以具体采取的方法之一是所谓的插层法。插层反应是在材料原有的晶体相结构中插入额外的原子或离子来达到氧化还原反应目的的方法。

具有层状或者链状结构的过渡金属氧化物或硫化物  $\text{MX}_n$  ( $M = \text{过渡金属}, X = \text{O}, \text{S}$ )能够在室温条件下与锂或其他的碱金属离子发生插层反应,生成还原相  $\text{A}_x\text{MX}_n$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )。这个方法无论在材料的制备技术还是应用方面都具有很大特点:所发生的反应是可逆的,可以采取化学或电化学的方式来实施;反应是局部的,对主体的结构变化不大;插入主体  $\text{MX}_n$  相中的离子和电子具有相当大的迁移度,可以作为离子-电子混合导电材料。例如用丁基铝溶解在环己烷中与  $\text{TiS}_2$  反应,可以生成  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ 。也可以用金属锂作为阳极,用  $\text{TiS}_2$  做成阴极,浸入高氯酸锂的二氧化戊环的溶液中,组成一个电池,当使两个电极短路时,锂离子便以原子形式嵌入  $\text{TiS}_2$  的层间,补偿电子由阳极经外电路流向阴极。

同样地,像石墨一类典型的基质晶体也能采取这种方法插入各种原子、离子或分子,有目的地使局部结构发生变化,使这类材料的性质有明显的变化,以适应不同的应用需要。石墨基质晶体为一呈层状的平面环状结构(图 4-2),在其各碳层间可以插入各种碱金属离子、卤素负离子、氨和胺等。当外来原子或离子渗透进入层与层之间的空间时,层可以被推移开;而发生可逆反应时,即当插层原子从晶体中逸出时,结构层则互相靠近,恢复原状。

### 3. 局部离子交换法

除了氧化还原的插入法之外,对于具有一定程度(局部)的结构开放性,并允许一些外来的原子或离子进入或逸出(局部)晶体结构的另一类方法是局部离子交换法。

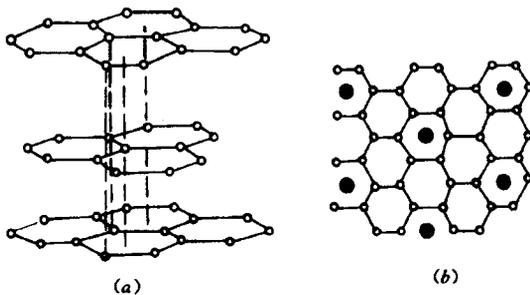


图 4-2 (a) 石墨层状的平面环状结构示意图  
 (a) 石墨双层排列的斜射投影图; (b) 钾石墨  $C_8K$  的结构, 石墨在投影图上将叠置, 钾原子则不叠置, 而且有多种可能的排列顺序

一些具有层状或三维网络结构的无机固体, 典型的如,  $\beta - Al_2O_3$ , 其中的钠离子能快速地在层里移动, 为离子的移动提供空位和方便的通道。像  $\beta - Al_2O_3$  之类的快阳离子导体是优良的离子交换剂, 离子交换能方便地在室温的水溶液或熔盐条件下进行。

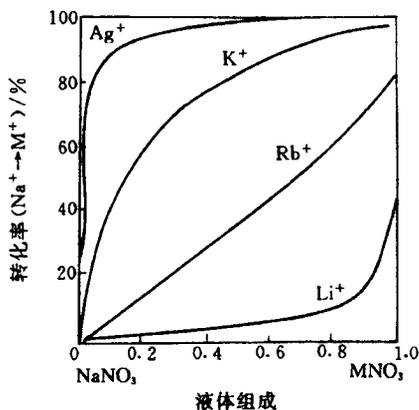


图 4-3  $\beta - Al_2O_3$  和二元硝酸盐熔体在  $300 \sim 350^\circ C$  时的离子交换平衡图

$\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的钠离子能被  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  等一价和二价的阳离子所取代。目前,对于各种无机固体中的阳离子被质子的交换研究很多,这些材料呈现出很高的质子导电性。当然,无机固体的离子交换并不仅仅局限于快离子导体,它是一种比较普遍的现象。离子交换反应受动力学和热力学因素的制约,离子交换的速率取决于动力学因素,如离子交换确已发生,则其交换程度就取决于热力学因素(图 4-3)。

#### 4.2.3 化学气相沉积法

在气相中进行化学反应,反应的固体产物沉积于衬底上的制备方法称为化学气相沉积法(CVD)。

化学气相沉积法的制备过程包括:气相反应物的形成;气相反应物传输到沉积区域;固体产物从气相中沉积于衬底。

化学气相沉积法有很多优点:它能制备几乎任何几何形态的固体材料;产物的形成不受动力学因素和扩散的制约,可以在相对低的温度条件下进行固体合成;产物的均匀程度和化学计量容易控制;能实现掺杂剂浓度的控制。

化学气相沉积法已成为固体合成技术中的一种重要方法,它被广泛地应用于各类多晶材料和无定形材料的制备,也能用于单晶薄膜的生长。人造金刚石薄膜就可以用这种方法制备。现在,化学气相沉积法在制备超导和磁性材料方面特别有用,如  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  就要用这种方法制备, $\text{Nb}_3\text{Sn}$  是一种具有立方晶系结构的 A15 ( $\beta$ -W)型的超导体。制备  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  的方法是:使 Ar 气载带  $\text{Cl}_2$  气通过金属 Sn( $800^\circ\text{C}$ )和金属 Nb( $900^\circ\text{C}$ ),使它们分别生成  $\text{SnCl}_4$  和  $\text{NbCl}_4$  蒸气,蒸气继续被 Ar 气载带到金属 Nb 丝上,在那里与被 Ar 气载带的  $\text{H}_2$  气发生反应,使在 Nb 丝表面上沉积和生长出  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  的单晶层。只有在  $< 120\text{K}$  下反应生成的  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  才是具有 A15 型结构的超导相,如果在较高温度下反应,则得到的是具有  $\text{Ti}_3\text{P}$  结构的非超导相。

#### 4.2.4 其他方法

在晶体材料的制备中,化学法相对于陶瓷法而言,可以在较温和的条件下进行,且具有其本身的特点,然而对于有些材料,包括一些很有价值的材料,则仍然需要在某些较特殊的或较强烈的条件下进行,下面就介绍一下这些方法。

##### 1. 高压法

相对于陶瓷法,高压法是通过提高外加的静压力来加速固相间的反应。高压高温反应在材料合成方面有其特殊的重要性,在高压下,物质可以产生多型相变,高压还可以改变物质的原子间距和原子壳层状态,因而可以增加反应速率、降低反应温度、缩短合成时间、获得单相产物,还可以提高其结晶度。高压高温反应可以制备一些有优异性能材料、自然界并不存在的新相和新物质。自从1955年GE公司合成人工钻石之后,采取高压法进行固体合成取得了很大的成功,且随着高压技术的发展,商业设备已能同时进行高压和高温的操作。

高压合成的实验设备根据压力的范围可以分为 $(1 \sim 10) \times 10^5 \text{kPa}$ 和 $(10 \sim 150) \times 10^5 \text{kPa}$ 两种主要的类型。

$(10 \sim 150) \times 10^5 \text{kPa}$ 的压力范围通常用于固态的合成。在这样的压力范围内,反应物中能量高于平均能量的活化离子比例升高,它们容易形成晶核,并在这种压力条件下扩散的速度增加,加速了原来的固相反应。它们可以在三种不同的设备中实施,即活塞汽缸型设备(图4-4)、砧座型设备(图4-5)和带型设备(图4-6)中实施。这三种设备中,特别是第三种,对于固态合成来说认为是

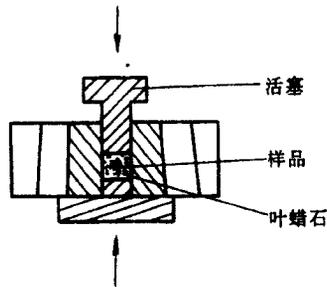
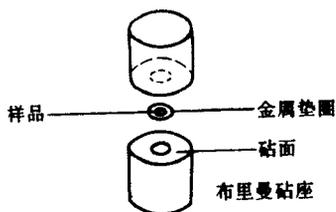
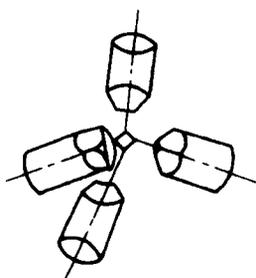


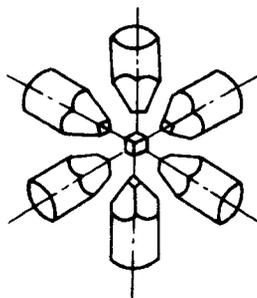
图4-4 活塞汽缸型设备示意图



(a) 反向砧座



(b) 四头砧座



(c) 立方砧座

图 4-5 砧座型设备示意图

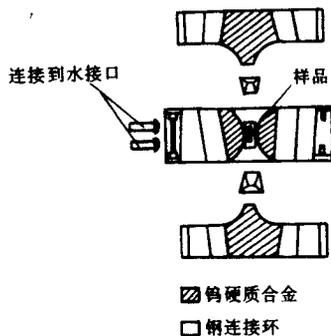


图 4-6 带型设备示意图

最成功的高压和高温的结合,它的最重要的工业用途为从石墨合

成金刚石。

## 2. 水热法

高压合成的实验设备在 $(1\sim 10)\times 10^5\text{kPa}$  范围内经常采用水热法。它是使水处在高压的状态下,且温度高于它的正常沸点,水存在于超临界状态。这时,水不仅是传递压力的介质,而且起着溶剂的作用,因为在高压下绝大多数反应物都能部分地溶解在水中,反应在液相或气相中较固相更易进行,从而加速了原来固相间的反应,能使一些原来在无水情况下必须在高温下进行的反应得以在上述条件下进行。水热法是加速固相间反应的一种方法,这种方法特别适用于制备一些高温下不稳定的物相,也是一种有效的生长单晶的方法。

水热法可以在一个导气的系统中或完全密闭的系统中实施。一些需在较低压力条件下进行的反应,可以在导气系统中实施。固体直接与导入的反应气体( $\text{F}_2, \text{O}_2$  或  $\text{N}_2$ )接触,这些气体也同时用做压力增强剂,反应气体常被应用于制备过渡金属的化合物,如  $\text{RhO}_2, \text{PtO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{NiF}_6$  等。在完全密闭的系统中进行的高压反应是不能从外界导入反应气体,需通过内部化合物的分解来提供,如像  $\text{KClO}_3$  之类的内部氧化剂则需加入到反应物中,它在反应条件下分解,从而提供反应气体氧气和反应必要的氧分压。 $\text{LnM}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}=\text{Pd}$  或  $\text{Pt}$ )便可采用这种方法来制备;沸石一般也是在碱存在的条件下采用水热法来制备的。水热法主要制备一些人工晶体、石英、云母、分子筛等。

## 3. 电弧法

与前述的陶瓷法相比,电弧法也是在强烈条件下,即相当高的温度下进行的材料制备方法,所不同的是电弧法的制备反应是在熔融状态下进行的。在熔融状态下的反应物比固态更易发生反应,从而也达到了加速固相反应的目的。因而,电弧法不仅可用于材料的制备,而且可用于高熔点晶体的生长。

一般用于合成的电弧是使高压电流由钨阴极通到坩埚阳极而

产生的,原料就放在坩埚之中。在电弧存在的高温条件下,原料逐渐熔融,发生反应,当反应结束,关闭电弧之后,坩埚底部就固化出反应的产物。

电弧法的一个高级的形式是所谓的三电弧技术,可用于高熔点的单晶成长。三电弧法与单电弧法的差别在于三电弧法有三个对称排列含钍的钨阴极和一个石墨坩埚阳极,还有一个水冷却的用于控制单晶的提拉杆。这种三电弧炉能同时产生电弧并作用于多晶原料,达到即熔的目的。

电弧法的另一改进是电弧输送技术,它是通过电弧将生长的单晶材料进行传输。在这种方法中,熔融的多晶原料装在阴极里,而晶种载于阳极上,通过逐渐升高阳极的方式,使介于阴、阳极之间的垂直电弧保持恒定的长度,熔融的原料通过电弧由阴极传输到阳极上,在晶种上成长。 $\text{NiO}$  晶体就是采取这种方法,用  $\text{Ni}$  电极制备的。

#### 4. 渣壳熔炼法

渣壳熔炼法与电弧法一样,也是基于熔融状态下的反应物比固态更易发生反应的原理,达到加速固相反应之目的。它们间的差别在于产生熔体的热源不同,渣壳熔炼法是通过射电频率的电磁场来得到所需熔体的。

在这种方法中反应原料与一个无线电频率的电磁场相接触,原料置于一个水冷却的铜容器里,容器还有一些冷指,冷指间的空间大到足以使电磁场通过,又要小到不足以让熔体渗漏出去。制备过程是在无坩埚的情况下进行的,反应中形成的一层很薄的固体渣壳使熔体与冷指以及冷容器分开。

渣壳熔炼法用于制备一些金属氧化物和生长它们的单晶体,它能制得很大尺寸的单晶,原料的投入可达  $1\text{kg}$ 。 $\text{La}_2\text{NiO}_4$  和  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  的晶体已经采用这种方法生长。

### 4.3 微晶颗粒和团簇的制备

本节将要讨论的对象是尺寸大小介于原子(或分子)与凝聚物质之间的微小聚集体或集合。这些小颗粒和集合具备一些独特的性质并在技术上有一定的应用。这些颗粒的形成包含了由成核因素决定的气—固、液—固、固—固或气—液—固类型的相转变过程,过程中核成长大小的控制是十分重要的。采取惰性气体环境下的蒸发—冷凝方法现已制得高达 500 相对原子质量单位的金属微集合。一般,用这种技术制备的颗粒尺寸在 0.5~20nm,微集合包含 1~500 个原子。电弧等离子方法也已用于制备,如钨的碳化物(5~8nm)、硅的碳化物(10~20nm)之类的陶瓷材料的微集合。而溶胶—凝胶技术则已用于制备两相的陶瓷—金属复合材料,如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  与 Cu, Pt, Sn 或 Ni。这类干凝胶由微晶的或非晶陶瓷基体组成,金属成分像小岛一样分散在里面。

微晶材料具有相对比较大的颗粒,但仍处于  $<10^{-6}\text{m}$  的范围,这些颗粒在固态反应、固态扩散和烧结方面非常有用。它们的制备可以采取如下的一些技术:喷雾干燥、冷冻干燥、溶胶—凝胶、热凝胶(高温喷射)和液体干燥等等,这些技术能使材料具备分子水平的均匀性、小的颗粒尺寸、低孔性、大的表面积和坯块的理论密度。微晶材料呈现出区别于通常大块材料的性质,已发现在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中,晶格空间的改变随着颗粒尺寸的减小而增加;在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中,微晶相的磁性超精细场要低于大块的结晶相;铁电性  $\text{BaTiO}_3$  的四方形性随着颗粒尺寸的减小而减小;在 PZT 中,随着颗粒尺寸的减小,低频介电常数减小,居里温度会增加。

### 4.4 无定形材料的制备

只是在较近的年代里,人们才相信大部分的材料都可制成无定形的,当把它们从液态以足够的速率急骤地冷却,就能得到像玻璃一样的结构。制备无定形材料的技术有:过冷液相的冷却、气相

沉积、冲击无序、辐射无序、去溶剂效应(desolvation)和胶凝法等,如图4-7所示。

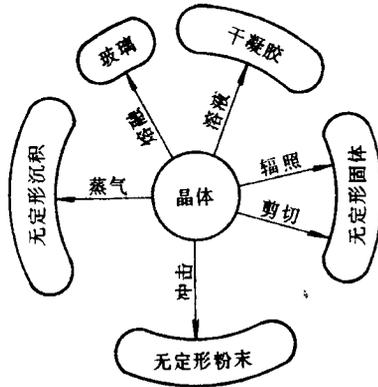


图4-7 制备无定形材料的各种途径

从一般金属材料制备无定形材料其冷却速率必须非常快,温度的下降要求达到  $1000^{\circ}\text{C}\cdot(\text{ms})^{-1}$  左右,约  $10^6\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 。大部分玻璃态材料的制备,其冷却速率要低一些,如  $\text{SiO}_2$  约  $0.1\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  自然冷却即可。一种称之为急冷淬火技术的方法常被应用于金属玻璃的制备,它的冷却速率范围是  $10^5\sim 10^8\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 。现在研究者们特别感兴趣的一种技术是激光釉化,它是将需表面釉化的结晶材料暴露在一束移动的聚焦激光束下,下层的材料起到散热片的作用,其淬火速率估计为  $10^{11}\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ ,从而在结晶材料的表面形成一薄层玻璃状物质,起到材料的表面钝化作用。

气相沉积是使用较广泛的一种方法,在这项技术中,稀释的蒸气里的原子、分子或离子沉积在保持低温的衬底上,形成无定形的结构。大部分气相沉积的无定形材料在加热时会结晶,也有一些会呈现出二次转变,类似于玻璃态转变,无定形固态的水和甲醇显示出这种转变。气相沉积制备的无定形材料结构特征与熔融-淬

火制备的同样材料的玻璃态特征类似。

结晶材料,如石英和其他矿石,在经受冲击或大剂量辐射(中子或 $\alpha$ 粒子)也能产生无定形形态。由辐照产生的所谓蜕晶质(晶体因辐照造成的无定形态)相对玻璃形态来说是不稳定的。例如,像乙酸镁之类材料是采用去溶剂过程制备成玻璃态的。在凝胶法中,材料首先通过有机衍生物(如硅酸乙酯等)水解得到凝胶,然后凝胶干燥并且结构坍塌(collapse),形成玻璃态。

晶态固体也有可能通过固相反应来制备出无定形固体,如 $Zr_3Rh$ 晶体吸氢后转化为无定形的氢化物材料。

#### 4.5 晶体生长

晶体生长的方法很多,本节仅介绍一些常用的技术。在这些方法中,最通常的应是采取熔体的固化和溶液的结晶来得到所需要的晶体。

熔体固化技术中有一种称之为乔克罗斯基(Czochralski)法,即通常所谓的提拉技术。它是将原料熔于一无反应性的热坩埚中,熔体的温度调节到略高于原料的熔点,晶种插入到熔体里,达到热平衡后,晶种缓慢地在熔体里生长,当晶种由熔体里逐渐拉出时,在界面就连续地发生晶体生长。至于生长晶体的直径可由拉伸速率、熔体液面的下降以及进出系统的热通量来控制。这种技术的优点是晶体生长的界面与坩埚的壁不接触,避免了不希望的成核现象。用这种技术生长晶体的有硅、锗、Ⅲ~V族元素中的半导体,以及陶瓷氧化物,如 $Al_2O_3$ 、稀土钙钛矿(如 $LnAlO_3$ 和 $LnFeO_3$ )、石榴石、重晶石等。前面介绍过的三电弧法也能用在这里的拉伸技术中。与乔克罗斯基法相类似的方法还有基罗波拉斯(Kyropoulos)法以及布里奇曼-斯托克巴格(Bridgman - Stockbarger)法等。

熔体中进行晶体生长的另一种方法是无坩埚悬浮区熔技术,在这种技术中,原料先被烧结制成垂直棒状,利用高频感应加热,

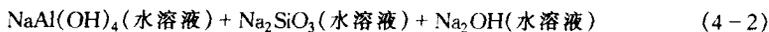
在适当的温度下使棒中形成一段窄的熔区,当棒由上向下移动,熔区的下端逐渐融化,而上端则发生晶体生长。如果晶种置于棒的一端,那么整根棒将转变为一根单晶。这种技术的优点是晶体不受到来自坩埚的污染。

还有一种技术是焰熔技术。这里采用的原料是粉末,它们直接被加入到氢-氧火焰中去,熔化后滴到下置的晶种上,在顶端缓慢地结晶,能够生长出很大的晶体。这种技术适用于制备一些高熔点的氧化物,如红宝石和蓝宝石等。假使把这里的火焰改成保持高频电流的热等离子,那么改变后的技术称之为等离子炬(plasma torch)技术。对于生长一些氧化物单晶来讲,前面介绍过的渣壳熔炼法也是非常有用的。

很多结晶的生长也可采取溶液法。这时的结晶需在过饱和溶液中进行,过饱和溶液的制备可以通过温度的调节,使之处于溶解和结晶区域之间;也可以使溶剂挥发或化学反应来实现。关于溶液蒸发进行晶体生长,在有关晶体生长的专著中有很多介绍,这里就不再一一列举。溶液蒸发法的一个较大的不足是不可避免地会在晶体中带有少量杂质,它们来自于所制备的溶液。

溶液结晶法之中,最通常的技术是结晶在水溶液里发生,一些在水中溶解性不大的材料可以通过添加助剂来制备溶液,低水性材料晶体生长的重要方法之一便是本章前面已介绍的水热法,它可以在高压反应釜中进行。

不溶性的离子固体无法很容易地通过溶液法来进行晶体生长,这时凝胶则非常有用。以制备分子筛沸石材料为例,这是一种碱金属的硅酸根与铝酸根负离子的作用,可用下列过程来表示:



↓ 25℃



↓ 25~175℃



一些固体如  $\text{KFPbO}$ ,  $\text{PbF}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 当它们熔融的时候也可作为强溶剂, 用于溶液结晶, 这种方法称之为助熔剂法 (flux) 法。

用玻璃质媒介体来制备晶体材料也是很有用的, 玻璃-陶瓷材料的生产即是其重要应用之一。如二硅酸锂  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  是若干商业玻璃-陶瓷中的一种重要成分,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  晶体在  $1032^\circ\text{C}$  熔融, 取  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{SiO}_2$  的混合物按摩尔比为 1:2 的比例相混合, 在钨坩锅中于  $1100^\circ\text{C}$  下加热数小时, 生成一均匀的熔体, 然后迅速冷却或淬火到室温, 随着熔体粘度的增加, 最终形成均匀的透明玻璃。玻璃态转变温度是  $450^\circ\text{C}$ , 在  $500 \sim 700^\circ\text{C}$  加热数小时, 此时  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  很容易析出。

电化学方法也能用于晶体的成长。早期的熔盐电化学方法大多数能制备一些大的单晶体 (现在已能生长出固定组成的晶体)。这在有关的技术性书籍中也都有较详细介绍。

除了采取熔体的固化和溶液的结晶来得到所需要的晶体之外, 目前从蒸气生长出晶体的方法也越来越多见, 它们被称之为化学气相输运法。根据从蒸气到晶体转化的过程又可分为两大类, 即物理的和化学的。

化学气相输运法主要是斯卡弗 (Schafer) 在 1971 年提出的, 是一种有意义和有潜在价值的制备方法。可用于新化合物的合成、单晶生长和化合物的提纯。气相输运法的设备是由一根石英玻璃管组成, 在一端装有反应物 A (固体), 石英玻璃管在抽真空下熔封或更常见的是充以气相输运剂 B [图 4-8(a)] 的气氛后加以熔封, 管子放入炉内, 使管内保持一个温度梯度, 典型的是沿着管长方向使温度变化  $50^\circ\text{C}$  左右。物质 A 和 B 互相反应生成气态物质 AB, 它在管的另一端分解沉积出晶体 A [图 4-8(b)]。

图 4-8 所示的过程是物质 A 沿着管长方向输运的一种简单情况, 此法取决于在反应物 A 和输运剂 B 以及气相产物 AB 之间存在的可逆平衡。如果 AB 的生成是吸热反应, 那么 AB 优先在  $T_2$  (热端) 处生成, 气态的 AB 被输运到冷端, 并在温度  $T_1$  处发生

分解沉积出晶体 A。相反,如果 AB 的生成是放热反应,反应物被放置在管的冷端,最后产物在热端生成。

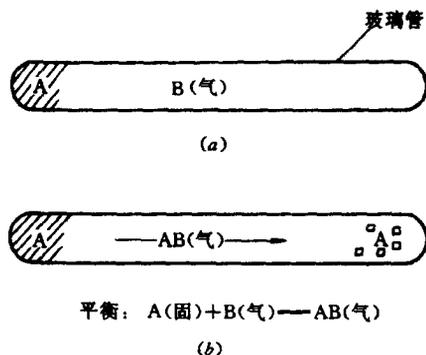
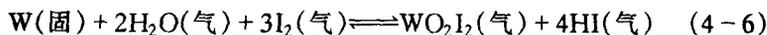


图 4-8 生长晶体 A 物质的简单气相运输实验示意图

对于气相运输法的一个很巧妙的改进是使两种物质沿着温度梯度向相反方向发生运输,如果一个反应为放热反应,另一个反应为吸热反应,则这种方法是有可能的。例如:  $WO_2$  和 W 可以利用  $I_2$  和  $H_2O$  作为气相物质进行分离,最后 W 沉积在  $1000^\circ\text{C}$  处,  $WO_2$  沉积在  $800^\circ\text{C}$  处,有关的反应是:



使用这类方法,还可以用来合成三元甚至四元化合物。

#### 4.6 聚合物材料的制备

有不少材料科学的教材和技术书籍把材料分成三个大类,即金属材料、非金属材料 and 聚合物材料,由此可见聚合物材料在材料研究中占据着非常重要的地位。关于聚合物材料的研究十分活跃,聚合物材料的发展也格外迅猛,在不少应用场合正越来越多地

替代着传统的金属材料。无疑,聚合物材料的制备化学吸引着不仅仅是聚合物材料的研究者们,而且包括许多相关科学的研究者们。

关于聚合物材料的制备化学,由于聚合物科学已形成了一个完全独立的学科,其有关的专著也大量地出版了,可更多地去参考这些书籍,这里就没有必要再加重复。这里仅仅要指出的,或值得要强调的是聚合物材料制备化学并不等于是聚合物的合成工艺或聚合物的反应工程。聚合物材料的制备化学应包括聚合物的合成和加工两大部分,特别是近些年以来,随着聚合物反应性加工技术的突飞猛进,这两者间的关系变得更加密切,有时甚至到了不可分开的地步。

## 第五章 材料的结构与物理性能

材料应用的依据或基础是它们的一般物理性能(如力学性能等)和特殊物理性能(如光、电、磁等功能),以一般的物理性能作为应用基础的材料往往起到承担力学负荷的结构件作用,故常称之为结构材料;而以特殊的物理性能作为应用基础的材料,虽然力学等性能也是应用的基本要求,但是应用的主要目标则更侧重于光、电、磁等特殊功能,故常称之为功能材料。材料的这些宏观性能,无论是一般物理性能还是特殊物理性能,都取决于它们的微观结构特征,因此,对于材料科学或工程研究的最重要任务是了解材料的结构与它们物理性能之间的关系。

本章将介绍这种结构与性能之间的关系,为一般性的总论,而第六章和第七章则具体为新型的结构材料和新型的功能材料。在总论中将要概略介绍的是晶体材料、非晶体材料和介于它们之间的准晶、液晶和塑晶材料的结构与它们基本物理性能之间的关系。

### 5.1 晶体材料的结构与物理性能

根据第二章和一般物质结构教材的介绍,组成晶体的分子、原子或离子在空间有一定规律的和周期性重复的排列,这种周期性的排列规律特征赋予了晶体材料一些共同的和基本的特性:

#### 1. 均匀性

由于晶体中分子、原子或离子排列的周期很小,在宏观上分辨不出这种微观上的不连续性,晶体材料的各个部位所体现出来的宏观性能是相同的,也即材料总体体现出来的性能是均匀的,如密度、硬度等;

#### 2. 各向异性

由于组成材料的元素不同,以及制备、加工的方法、加工工艺的不同,分子、原子或离子在晶体材料中不同方向上的排列往往是不相同的,这使得晶体材料在不同方向上的宏观性能也往往产生差异,即宏观的物理性能具有各向异性,如电导率、热膨胀系数、折光率乃至机械强度等;

### 3. 多面体外形

晶体材料在制备或加工过程中,晶体生长自发形成晶面,晶面相交成为晶棱,而晶棱相交又会聚成晶体的顶点,这使得堆积的晶体总体也呈现多面体的特性;

### 4. 确定的和明显的熔点

由于每种晶体材料的微观结构具有其相同性和均匀性,于是这种微观的结构破坏都具有确定性和很小的温度范围,即具有明显的熔点;

### 5. 衍射效应

由于组成材料的周期性排列的晶体相当于三维光栅,能使波长相当的 X 射线、电子流或中子流产生衍射效应,这成为了解晶体材料内部结构的重要实验方法。

晶体材料由于它们类似的微观结构,具备了上述的这些共同的和基本的特性,但各种晶体材料的微观结构又有其本身独特的方面,这构成了一种晶体材料区别于另一种晶体材料的特点,这可以从下面的例子来进行了解。

在第二章中曾介绍过晶体缺陷的概念,晶体中一切偏离理想的点阵结构称为晶体的缺陷。晶体缺陷的存在,一方面可能对材料的某些性能产生不良影响,但另一方面也可能使材料的性能产生各式各样的变化,达到材料的改性,甚至赋予材料新的或特殊的性能之目的。改变晶体中缺陷的种类或(和)缺陷的浓度,可制得所需性能的晶体材料,是材料改性和制备新型或特殊性能材料的有效方法之一。

非整比化合物构成的材料即是其中的一类,材料的组成中各

类原子或离子的相对数目不能用几个小的整数比来表示。

碱金属卤化物晶体在碱金属蒸气中加热时,金属含量会比理论值多,数量上大约可达万分之一。在氯化钠晶体中,当少量的Na原子掺入,受辐照后,Na原子电离为 $\text{Na}^+$ 和电子 $e^-$ , $\text{Na}^+$ 占据了正常的正离子位置,而负离子空缺位置则由电子 $e^-$ 占据,成为 $\text{Na}_{1+\delta}\text{Cl}$ 。电子处在晶体的空缺位置中像处于三维势箱,它们能吸收可见光,使离子晶体材料带颜色。

$\text{TiS}_2$ 为层型分子,层型分子间硫原子靠范德华力相联系,将 $\text{TiS}_2$ 置于锂蒸气中或浸在正丁基锂的非极性溶剂中, $\text{Li}^+$ 可进入层间,生成 $\text{Li}_\delta\text{TiS}_2$ ,由于它们的导电性能很好,可以作为锂电池的电解质。

许多过渡金属氧化物如 $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ , $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ , $\text{TiO}_{1-\delta}$ 等,由于组成偏离整比性,金属离子出现混合价态,像 $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ 晶体中少 $\delta$ 个Ni,相应就有 $2\delta$ 个 $\text{Ni}^{2+}$ 氧化成为 $\text{Ni}^{3+}$ ,相当于 $\text{Ni}^{2+}$ 束缚着一个正空穴,因此它是一种P型半导体。混合价态化合物一般来说其电导性比单纯价态化合物为强,颜色要深,磁学性能也要改变,可用以制作多种功能材料,如各种颜料、铁氧体磁性材料等。混合价态化合物中的异价离子,在一定条件下可以由一种氧化态变到另一种氧化态,便于吞吐电子,因此可用做氧化还原反应的催化剂。许多氧化物催化剂,如五氧化二钒催化剂,往往与同素异价离子的存在密切相关。

## 5.2 非晶体材料的结构与物理性能

非晶体材料,典型的是称之为玻璃体的材料,相对于晶体材料的结构,其组成分子、原子或离子在空间缺少周期性的排列规律特征,它们的微观结构千变万化十分复杂,这赋予了非晶体材料多种多样的丰富特性。

虽然非晶体材料的宏观基本性能也具有均匀性等特征,但它们与晶体材料有完全不同的微观结构形式,因此非晶体材料的宏

观基本性能与晶体材料有着完全不同的原理。就均匀性而言,非晶体材料是由于分子、原子或离子杂乱无章的分布,基于无序分布的统计性规律得到的,而不是晶体材料的周期性的排列规律得到的。

非晶体材料具有其本身的微观结构特征,因此也具有其特殊的物理性能和应用。

玻璃体的结构特点是缺少长程周期性,像液体一样,可看做是过冷液体。重要的玻璃体有四大类:氧化物玻璃(即通称的玻璃)、金属玻璃、非晶半导体和聚合物。下面以氧化物玻璃为例来介绍非晶体材料结构与性能之间的关系。氧化物玻璃中的石英玻璃和硅酸盐玻璃的结构,如图 5-1 所示。

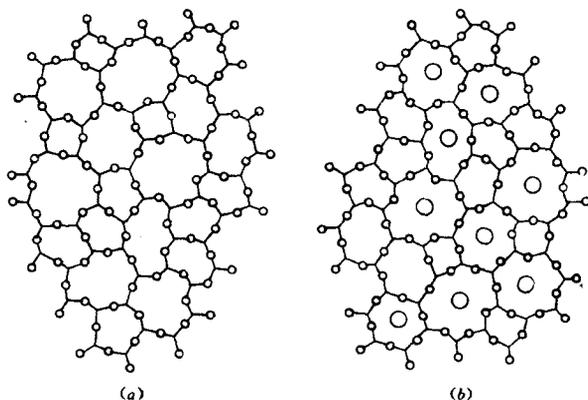


图 5-1 玻璃结构示意图

(a) 石英玻璃;

(b) 硅酸盐玻璃(如钠玻璃)

玻璃的性质有两大特点:透明和易碎。石英玻璃是无色透明的。在石英玻璃中, $\text{Si}-\text{O}$ 键型介于共价键和离子键之间,实验证明它只有选择吸收能量很高的紫外光才能被激发,产生能级的跃迁,而对于一般的光线不吸收,因此在紫外到红外很宽范围的光线

中不显色,是无色的。它质地均匀,内部没有反射光的界面,光线通过时,不会发生反射和折射,所以是透明的。玻璃易碎的原因并不是它本身的强度不够,而是缺少可变形的性质。玻璃结构缺少能发生滑动或流动的平面,当超过允许的最大应变值时,就会发生键的断裂而破碎。

制造玻璃时,在配合料中添加金属氧化物作晶核,在熔制和冷却过程中,晶核长成微小晶粒,形成微晶玻璃,由于微晶粒的反射,它透光而不透明,并具有抗震抗击,耐冷热骤变而不易破碎的性能。

把玻璃拉成细丝,称为玻璃纤维,其力学性能会发生极大的变化。原来又硬又脆、没有弹性、容易破碎的大块玻璃,变成柔软而富有弹性、拉伸强度比尼龙纤维还高的玻璃纤维。

### 5.3 液晶材料的结构与物理性能

随着高新技术的发展,液晶材料的研究和应用日趋广泛。液晶是介于晶体和液体之间的一种物质形态,它们的这种性质是由它们分子的几何形状所决定的。已知的液晶都是有机化合物或聚合物,其分子的形状有长棒形和圆盘形两种,长棒形液晶材料较早地开始了它们的应用。

材料的液晶态只有在一定的温度区间内存在。液晶像液体,不能承受切应力,能够流动;液晶又像晶体,沿着分子长轴具有取向的长程有序性。从宏观性能看,液晶的介电常数、折射率、磁化率和电导率等像晶体,是各向异性的。

从液晶分子排列的结构来看,液晶分子可分为向列相(nematic)、胆甾相(cholesteric)和近晶相(smectic)三种类型,它们的结构特点如图 5-2 所示。

#### 1. 向列相

分子具有一长的刚性中心部分,呈棒状,其一端或两端具有柔性尾链。在这种液晶分子中,分子取向是长程有序的,但分子质心

的分布是无规则的,如图 5-2(a)所示。

## 2. 胆甾相

分子呈层状排列,每层中分子长轴大致平行,相邻两个平面上的分子长轴方向要差一确定的角度,由分子取向的研究表明,分子的排列呈螺旋状,如图 5-2(b)所示。

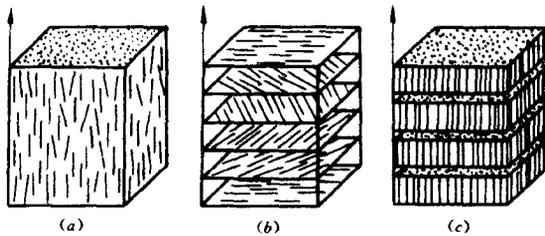


图 5-2 液晶的结构特点示意图

(a) 向列相;

(b) 胆甾相;

(c) 近晶相

## 3. 近晶相

分子形成层状结构,层内分子长轴大致平行,层内分子的质心可呈无序状态,也可呈二维有序状态。近晶相的分子排列像火柴盒中的火柴。

液晶材料中分子排列的各向异性,使材料的宏观性能也出现以下各种各向异性:

### (1) 介电常数的各向异性( $\Delta\epsilon$ )

在向列相液晶中,平行分子长轴的介电常数  $\epsilon_{\parallel}$  与垂直分子长轴的介电常数  $\epsilon_{\perp}$  之差值  $\Delta\epsilon$  ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ) 称为介电常数的各向异性。 $\Delta\epsilon$  主要取决于液晶分子结构中的永久偶极矩和极化率的大小和方向。 $\Delta\epsilon$  对液晶材料的电光效应起重要作用,它决定液晶材料在外电场作用时分子的取向。

### (2) 折射率的各向异性( $\Delta n$ )

光在液晶材料中的传播是各向异性的,在向列相液晶中,沿分子长轴方向振动的光(非常光)的折射率  $n_{//}$  大于垂直长轴方向振动的光(寻常光)的折射率  $n_{\perp}$ ,  $\Delta n (\Delta n = n_{//} - n_{\perp})$  称为折射率各向异性。

(3) 磁化率的各向异性和电导率的各向异性

磁化率( $\chi$ )的各向异性以  $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$  表示。电导率( $\sigma$ )的各向异性则以  $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$  表示。

(4) 反射率的各向异性

在胆甾相液晶材料中,由于分子螺旋排列,当线性偏振光沿着螺旋轴方向射入时,可分为两个不同符号(指左旋和右旋)的圆偏振光,与胆甾相螺旋符号相反的将被透射,相同的被反射。

液晶的黑白显示方法是利用它的各向异性随电场变化的性质,常用的显示材料是向列相液晶。液晶的  $\Delta n$  性质使它具有按分子取向导引偏振光的偏振面的性能。显示器结构是两平行、透明导电玻璃的电极(玻璃表面镀有导电层  $\text{SnO}_2$ )之间放进一层液晶,再把整个液晶盒放在两个偏振片之间,其中一个偏振片的背后再放一个反射器,这样液晶盒既反射又吸收从反射器对面照来的光。由于反射或吸收入射光的程度取决于外加电场,所以在有电场区和无电场区内它反射或吸收入射光的程度是不一样的,从而可利用电场的形状即电极形式把字符和数字显示出来。利用电场改变液晶分子取向,从而改变反射或透过光的偏振面,达到黑白显示的目的。

实现上述显示的方法之一是把透明的导电玻璃进行表面处理,使液晶分子的轴向与电极表面的一个方向平行排列,两平行电极方向相差  $90^\circ$ ,处在两电极间的液晶分子轴向逐渐偏转,在两电极表面上分子轴向已差了  $90^\circ$ 。

若液晶盒前后所放的起偏片和检偏片的偏振光轴是互相平行的,无电场时,液晶使经过起偏片的偏振光轴旋转  $90^\circ$ ,就透不过检偏片,此时液晶盒不透明、不显光亮。当施加的电场超过阈值

后,分子轴向与电场平行,经起偏片进来的人射光的偏振光轴经液晶后没有偏转,偏振光就可以顺利地通过检偏片,施加电场处就能显出光亮。

利用上述装置控制,通过彩色偏振薄膜等技术,可以实现彩色显示。

## 第六章 新型结构材料

### 6.1 高温结构材料

#### 6.1.1 超耐热合金

尽管原子能发电的可靠性在提高,设备的台数、发电量也在增加,但今后发电主要仍然是火力发电。火力发电的总热效率目前只有41%左右,能量散失很大。要提高火力发电的热效率,核心在于提高作为其动力源的蒸气的温度和压力。同样,要提高汽轮机、喷气发动机的输出和效率,也得提高其运转温度,例如喷气发动机的工作温度高达1380℃以上。石油化工的某些设备(如水蒸气重整炉、乙烯分解炉等)、各种加热炉、热处理炉、城市垃圾焚烧炉、热分解炉、煤气化所用的流化床燃烧装置、高温煤气炉的中间换热器传热管等都在1000℃以上工作。显然,这一切都需要超耐热合金。尤其有的还要求材料能在高温下连续工作几万小时以上。

超耐热合金根据其用途和工作条件的不同,对性能的要求有所不同。由于金属的氧化和其他腐蚀反应的速度随着温度的升高而显著加快,还由于在高温下金属受外力或反复加热冷却作用下会因疲劳而断裂,有的甚至不受外力作用也会因蠕变而自动不断地变形。因此,对高温材料的要求主要有两个方面:一是在高温下要有优良的抗腐蚀性;二是在高温下要有较高的强度和韧性。

第V副族、VI副族、VII副族元素是高熔点金属。因为其原子中未成对的价电子数很多,在金属晶体中形成了坚强的化学键,而且其原子半径较小,晶格结点上粒子间的距离短,相互作用力大,所以其熔点高、硬度大。耐热合金主要就是V~VII副族元素和第VIII

族元素形成的合金。

一般,在 600~1 000℃ 高温下使用的有铁基、镍基和钴基合金。

金属在高温下氧化的初始阶段是一种纯粹的化学反应过程,但随着氧化反应的进一步发展,便成为一种复杂的热化学过程了。在金属表面形成氧化物后,是否继续向内部扩展,取决于氧原子穿过表面氧化膜的扩散速度,而后者则取决于温度和表面氧化膜的结构。铁能与氧形成  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等一系列氧化物。在 570℃ 以下,铁表面形成结晶构造复杂的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧化膜,氧原子难以扩散,因此氧化膜起着减缓深入氧化、保护内部的作用;但温度提高到 570℃ 以上,氧化物中便增加了  $\text{FeO}$  成分, $\text{FeO}$  晶格中,氧原子是不满定额的,结构很疏松,为了防止深入氧化,必须设法阻止  $\text{FeO}$  的形成。在钢中加入对氧的亲合力比铁强的  $\text{Cr}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$  等,可优先形成稳定、致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$  等氧化物保护膜,成为提高耐热钢高温抗腐蚀性的主要措施。为了增强金属材料的耐高温蠕变性能,可加入一些旨在提高其再结晶温度的合金元素(如高温熔点的合金元素  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{V}$  等),在钢中加入 1% 的  $\text{W}$  或  $\text{Mo}$ ,可使其再结晶温度分别提高 45℃ 和 115℃。此外,钢的组织状态对其抗热性也有影响,奥氏体组织的钢比铁素体组织的钢耐热性高。 $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{N}$  的加入能扩大和稳定奥氏体结构。加入  $\text{V}$  则是通过弥散的碳化物提高其高温强度。

铁在高温下由体心立方转变为面心立方结构,其结构密集,扩散系数小,能固溶大量合金元素,能利用性能优异的  $\gamma' - [\text{Ni}(\text{Al}, \text{Ti})]$  相的析出来强化,故其高温强度较好。

50 年代前后,钴基合金显示出其较高的耐用温度,但在 50 年代后期,镍基合金就很快地将它取代。在高温合金中加入  $\text{Ni}$ ,是为了保证合金基体成为稳定的面心立方结构。随着对高温合金性能的要求越来越高,包括提高使用温度、延长高温下使用时间并减轻质量,使得铁基高温合金中镍的含量也越来越高。习惯上,把含

镍 25%~60% 及含铁的高温合金称为铁镍基高温合金,而富镍的铁镍基高温合金(如我国生产的通常用于涡轮轮盘制作的 GH901,其主要成分为 Ni-34Fe-13Cr-6Mo-2Al-3Ti)实际上是镍基合金。

但是,铁、镍及钴的熔点分别为 1 539℃,1 453℃ 和 1 495℃,由于合金熔点低于纯金属的熔点,因此,铁基、镍基和钴基合金的使用温度都不大可能超过 1 050~1 100℃。难熔金属钨、钼、铌、钽有更高的熔点,分别为 3 399℃,2 620℃,2 560℃,3 030℃。根据在其熔点的 60% 左右可视为理论上可以使用温度上限的这大致界限,它们可在高于 1 100℃ 的温度下使用。这组金属呈银白色,具有延展性,其化学稳定性好,但夹杂物含量对其强度、硬度和韧性影响很大,不纯的难熔金属呈现脆性。因此,难熔金属制品必须正确控制其中夹杂物含量,用粉末冶金法精炼和加工的工艺要求比其他金属高。尽管如此,充分利用难熔金属作高温结构材料是其他材料所代替不了的。除此之外,它们还可作为高温发热体、真空管材料、电子工业材料、硬质工具、耐磨材料、防振材料等,也可以作为其他合金的添加剂,用以显著地改善其材料性质。

显然,耐热合金的研究远没到达顶点,但新的耐热金属陶瓷材料已在不断出现。80 年代发现的一种碳化钽,熔点高达 4 150℃,如能改进制造方法,克服其脆性大、内部结构松散等缺点,可望成为新一代耐热金属陶瓷材料。

### 6.1.2 高温结构陶瓷

第二次世界大战结束后,科学技术迅速发展,原子能、火箭、燃气轮机等技术领域提出的要求,迫使人们去寻找比耐热合金更能承受高温,比普通陶瓷更能抵御化学腐蚀的材料。于是,高温结构陶瓷应运而生。

传统的陶瓷是以粘土和石粉为原料,用水拌和,成型干燥后烧制而成的。传统陶瓷的最高耐温为 1 300℃,并且易碎。工业用陶瓷在原料和制法上都不同于传统陶瓷,它是先把碳化硅、氮化硅等

磨成颗粒大小相同的细粉末,与烧结助剂混合或直接高压成型后,最后在 1 500~2 000℃ 高温下烧制的。这样制成的陶瓷远比金属坚硬几十倍,热致伸缩很小,其质量只有钢铁的一半左右,而其真正价值还在于能耐高温,即使在 1 500℃ 下其强度一点也不变,具有优良的耐腐蚀性、耐蠕变性和耐机械及热冲击性。

利用高温结构陶瓷最活跃的研究领域是高温燃气轮机。燃气轮机的气体温度  $T_1$  越高,根据卡诺循环中热效率  $\eta=(T_1-T_2)/T_1$ ,则热效率就越高。如果制成全陶瓷汽车发动机,燃料的效率可提高 20% 以上,其质量可以下降 2/3 左右。

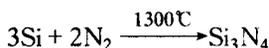
最有希望的高温结构陶瓷材料首推氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )。原先,使用粘土为烧结助剂烧结的碳化硅( $\text{SiC}$ )陶瓷,最高使用温度可达 1 300~1 400℃,但因受粘土性质的影响,高温强度和耐热冲击性较差。从 50 年代初开始用氮化硅作烧结助剂制成由其结合的碳化硅陶瓷,其耐热冲击性和耐高温蠕变性显著地提高,且导热系数较高、收缩小,易于制成精度符合要求的异型制品。它在 1 200℃ 下几乎可以维持室温时的强度和硬度,随使用气氛的不同,最高安全使用温度可达到 1 650~1 750℃。这种陶瓷曾成功地用以制造工作温度超过 1 500℃、氧化情况不太严重的火箭发动机机尾喷管及燃烧室。这时的氮化硅只起配角作用,但却有出色表现,激起人们对它的兴趣。从 1955 年起,英国率先将其作为一种单独的工程材料进行研究,人们对其结构、性能、烧结方法、应用领域等方面逐渐有了比较深入的了解。

组成氮化硅的两种元素的电负性相近,属强共价键结合(离子键仅占 30%),所以氮化硅的硬度高、熔点高、结构稳定、绝缘性能好。

合成氮化硅粉主要有如下 4 种方法:

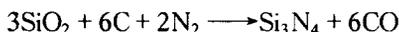
#### 1. 硅氮结合法

由纯净的硅粉和氮气在非氧化气氛的高温中,通过氮气向硅粉粒子内部扩散,完成如下反应:



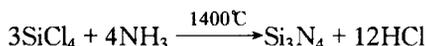
## 2. 还原氮化法

由二氧化硅粉与碳粉混合后在氮气中反应。首先是二氧化硅被碳还原,然后是硅氮结合,其反应如下:



## 3. 化学气相法

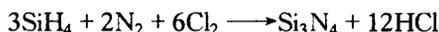
可以由硅的卤化物(如 $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$ 等)或氢卤化物(如 $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{I}$ 等)与氨或氮气加氢气发生化学气相反应如下:



也可以由硅烷与氨或联氨( $\text{N}_2\text{H}_4$ )发生化学气相反应如下:

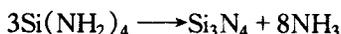
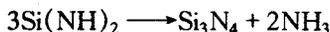


还可以由硅烷在含卤素的氮气氛中发生化学气相反应如下:



## 4. 热分解法

由亚氨基硅或氨基硅在 $1\ 000 \sim 1\ 600^\circ\text{C}$ 高温下热分解,反应如下:



氮化硅细粉成型前需要添加助剂,以利于粘合、塑化或悬浮。几乎所有传统的或新颖的陶瓷成型方法,都可以用于氮化硅陶瓷坯体的成型。

氮化硅陶瓷属多晶材料,晶体结构属六方晶系,一般分 $\alpha$ 和 $\beta$

两相,均由硅氮四面体 $[\text{SiN}_4]$ 构成,后者结构对称性较高、摩尔体积较小,是热力学的稳定相;而前者在动力学上较易生成,在 $1400\sim 1800^\circ\text{C}$ 高温下会转变为后者,这种相变是不可逆的,故 $\alpha$ 相氮化硅粉有利于烧结。

氮化硅陶瓷具有以下性能:高硬度、耐磨损、弹性模量大、高强度、耐高温;热膨胀系数小、导热系数大、耐热冲击性好;密度低;耐腐蚀、抗氧化;机械自润滑、表面摩擦系数小;电绝缘性好。这些性能足可与高温合金媲美。作为高温结构材料,目前存在的问题是抗机械冲击强度偏低,容易发生脆性断裂。氮化硅陶瓷的韧化,是材料科学工作者梦寐以求的事。

氧化锆室温下呈单斜晶型稳定态,到 $1170^\circ\text{C}$ 时转化为四方晶型亚稳态,并伴随着约8%的体积收缩。添加氧化锆的氮化硅陶瓷烧结时,氧化锆呈四方晶型结构,由于受到周围氮化硅基质的约束,以细分散存在的氧化锆粒子的这种四方相能在室温下以亚稳态保留下来。当这种陶瓷在使用中受到外力作用,基质微裂纹的张应力使得四方相氧化锆粒子解除束缚、诱发相变而吸收能量,从而能抑制微裂纹的扩张。但使用温度超过 $1170^\circ\text{C}$ 时,氧化锆则无此晶型转变以致使增韧作用减小。锆离子与铪离子很相似,氧化铪分子结构与氧化锆相同,也有可逆的晶型转化现象,因此氧化铪也有希望韧化氮化硅陶瓷材料。

我国从60年代末开始氮化硅陶瓷的研究与开发,在70年代初就取得了初步的应用成果。因为 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 具有强的共价键结合,使组成元素的移动几乎不能发生,所以具有优良的高温机械性质。但是这种性质却极不利于粉末烧结,而使其成为难烧结性物质的代表。表6-1是目前国内氮化硅陶瓷的主要性能数据。最近,上海硅酸盐所研制成功一种高温性能优异的氮化硅陶瓷材料YL-1,综合性能属国际领先,成功地实现材料强度从室温到 $1300^\circ\text{C}$ 保持不降的目标,是一种极有希望在高温燃气轮机、高温轴承等领域应用的候选材料。

表 6-1 我国氮化硅陶瓷主要性能

性能 类别	密度 $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	硬度 HRA	抗弯强度 MPa	线膨胀系数 $^{\circ}\text{C}^{-1}$	热导率 $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$
反应烧结氮化硅	2.5~2.6	80~85	196	$2.5\times 10^{-6}$	4.61
热压氮化硅	3.16~3.26	92~94	785~863	$(2.7\sim 2.8)\times 10^{-6}$	6.28
常压烧结氮化硅	3.14~3.26	91~92	588~735	—	—
重烧结氮化硅	3.20~3.26	—	539~588	$3.55\times 10^{-6}$	—

## 6.2 轻型结构材料

### 6.2.1 铝锂合金

1825年丹麦的奥斯特以无水三氯化铝与钾汞齐作用,在蒸发去汞后得到金属铝。1854年德维尔用金属钠还原氯化钠和氯化铝的熔盐,也能制得金属铝。但是,奠定现代世界铝冶炼基础的,是1886年美国霍尔和法国埃鲁分别发明的电解氧化铝和冰晶石熔盐的制铝法。铝的相对密度仅为2.69,在地壳中含量为8%,仅次于氧和硅,因此一百多年来,一直被作为主要的轻质合金使用,尤其在各种航空、航天器、导弹、火箭等的制造上占有重要地位。一架现代化超音速飞机,铝及铝合金占总质量的70%~80%,美国阿波罗11号宇宙飞船铝及铝合金占所使用金属材料的75%,航天飞机骨架桁条和蒙皮舱壁绝大部分使用铝和铝合金结构材料,近年来汽车制造上也越来越多地采用这种材料。

铝的强度并不算太低,一方面是飞机等性能日益提高的要求,一方面是钛合金的出现与进步,围绕着开发质轻而强度高的材料这一目标的铝钛“空中之战”竞争十分激烈。

面对这种状况,铝锂合金作为新型轻合金品种于80年代应运而生。

早在20年代,德国便研制出铝锂合金,但并没有取得重要成果。在同一期间,硬铝(根据成分不同可分为多种,主要添加成分为Cu, Mg, Mn, Fe和Si)已达到实用化水平,是铝锂合金当时未受

重视的重要原因。

锂的相对密度是 0.53,属轻金属,且添加后可显著提高铝的刚性(图 6-1)。因此,相对密度小、刚性好是铝锂合金的两大突出优点。

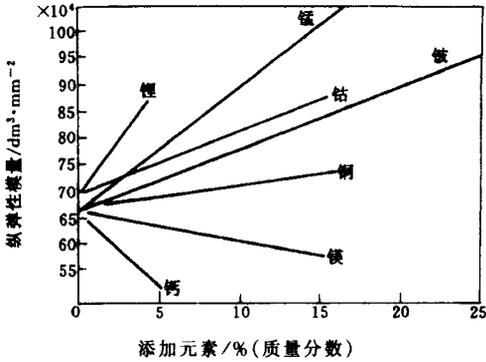


图 6-1 添加元素对纵弹性模量的影响

由于锂的化学性质十分活泼,容易与氧、氮、氢、水等化合,还容易与氧化铝、石墨等坩埚材料反应。如果采用熔炼铸造锻造法制备铝锂合金则必须采用铁坩埚,使锂在氩气氛中熔炼,在添加已熔炼的铝的同时进行快速搅拌。铝锂合金在铸造时需要严格的专门技术,在锻造时也要特别注意,以防产生裂纹。采用粉末冶金法所制造的铝锂合金有较好的机械性能,但具体实施也不那么容易。其粉末是利用喷散法进行急冷凝固的,由于粉末容易爆炸,必须保存在惰性气体中。

更多的铝锂合金是在铝合金的基础上发展起来的。硬铝的主要添加成分铜和镁可溶于铝中形成  $\alpha$  型固溶体,在超过溶解度极限后则形成  $\text{CuAl}_2$  和  $\text{CuMgAl}_2$  强化相,后者较前者结构复杂,强化效果也较显著。硬铝中的锰可提高其抗腐蚀能力,且能细化晶粒,提高强度。超强度硬铝中还含有 5%~7% 的锌,能溶于固溶

体中使固溶体强化,并能与铜、镁等共同形成多种复杂的强化相使合金在淬火和时效以后强度显著提高。超强度硬铝的比强度已远高于钢。这些铝合金与锂结合,强度可以进一步提高,但延伸率却下降,为此,通常再添加锆,使结晶微细化,可把合金的延伸率提高到7%~10%左右。

美国把铝锂合金的研制列为最优先发展计划,取得重大进展。据报道,已研制出两种型号的铝锂合金,其性能分别与2024T3(与高强度硬铝LY12相当)和7075T6(与超硬铝LC9相当)铝合金不相上下,具有较高的弹性模数,而相对密度却分别降低了7%和9%。

强轻合金的研究方兴未艾。例如镁14锂1铝合金、铍38铝合金、钛8铝1钼1钒合金等的出现使得强轻合金世界变得五光十色,频放异彩。

## 6.2.2 纤维材料

棉、麻是纤维材料,当其束成股、拧成绳后便表现出一定的强度,与其类似的还有石棉纤维、矿物纤维、人造纤维,它们同属于强度不甚高的一般纤维。本节介绍的是高强度、高模量纤维材料,包括玻璃纤维、聚晶体系纤维(如碳纤维、氮化硼纤维、氧化锌纤维、氧化铝纤维等)、多晶体系纤维(如硼纤维、碳化硼纤维、硼化钛纤维等)、有机纤维(主要是芳香族聚酰胺纤维)、金属纤维(如钨、钼、不锈钢、铝等金属纤维)、晶须(如金属晶须、陶瓷晶须等)等。

### 1. 玻璃纤维

玻璃纤维抗拉强度很高,可达 $2 \times 10^9 \text{Pa}$ ,而断裂伸长率仅2.5%~4.0%,是一种高强度、高模量纤维(见图6-2)。其相对密度为钢的1/3,抗拉强度却是它的4倍,比强度是它的10倍。玻璃纤维还具有不吸水、不燃烧、尺寸稳定、耐腐蚀、耐辐射、无磁性、加工容易、价格便宜等优点。

玻璃纤维的强度受其内在缺陷大小的影响,直径越大或者长度越长,则大缺陷出现的可能性就越大,强度就越低;此外,气候对

其强度也有较大的影响,夏季温度高、湿度大,会使其强度下降。作为纤维增强材料,应选用无碱玻璃为宜,中碱玻璃力学性能、绝缘性能、耐水性能、耐酸碱性能都较差。

## 2. 碳纤维

碳纤维相对密度小、强度高、模量高,其弹性模量比金属高2倍,抗拉强度比钢高4倍、比铝高6倍,达3~4GPa,比强度是钢的16倍、铝的12倍。碳纤维耐腐蚀相当好,长期在王水中使用而不被腐蚀;耐高低温性能良好,一般在-180℃下仍很柔软,在2000℃以下仍保持原有强度和弹性模量,甚至在3000~4000℃下,如无氧存在时也不受破坏;线膨胀系数很小,几乎接近于零;其导热系数很小,且随温度升高而降低;是电的良导体,其导电性能可与铜相媲美。因而,碳纤维在科技研究、工业生产、国防工业等领域起着相当重要的作用,尤其是为宇航工业的发展,提供了优异的材料。

表 6-2 玻璃纤维与其他材料性能比较

材料名称	相对密度	抗拉强度 $1 \times 10^3 \text{Pa}$	比强度 $1 \times 10^6 \text{Pa}$
玻璃纤维	2.54	20 000	7 870
棉	1.53	2 500~8 000	3 900
丝	1.37	3 500~6 000	3 500
羊毛	1.30	1 300~2 200	1 350
麻	1.55	3 500~9 500	4 200
人造丝	1.54	3 500~4 000	2 400
尼龙	1.15	3 000~6 200	4 000
聚苯乙烯	1.06	590	560
丙烯酸树脂	1.18	350	300
硬橡胶	1.30	590	460
铝	2.70	1 540	570
钢材	7.85	5 970	760

根据性能的不同,碳纤维可分为普通碳纤维、高强度高模量碳纤维和石墨纤维三种。有机纤维在不加张力的情况下在惰性气体或在真空中经高温处理,即可制成普通碳纤维;而如果一边在 $2\,000^{\circ}\text{C}$ 以下碳化并施加张力,使其不产生收缩,以保证分子有序排列,则制成高强度高模量的碳纤维;在 $2\,000^{\circ}\text{C}$ 以上高温可使有机纤维在惰性气体中碳化,便获得表面具有金属光泽、含碳量高达 $98\% \sim 99\%$ 、结构与石墨相似的石墨纤维。所用的有机纤维可以是人造纤维、聚乙烯醇、沥青等,但从价格和性能综合考虑,普遍采用的是聚丙烯腈(PAN)。

图 6-2 与图 6-3 分别示出碳纤维生产的工艺流程和碳纤维制造过程中所发生的化学变化。

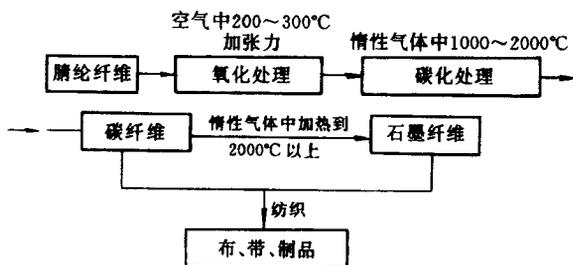


图 6-2 碳纤维生产工艺流程图

聚丙烯腈在 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的空气中加热时通过腈基闭环反应形成梯形聚合物,同时发生分解(产生 $\text{NH}_3$ , $\text{HCN}$ , $\text{CO}_2$ 及腈化物等)、脱氢(产生 $\text{H}_2\text{O}$ )和附加氧的反应,变成黑化纤维。在惰性气体中进一步提高温度,约在 $600^{\circ}\text{C}$ 下发生分子间缩合反应,伴随着 $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{NH}_3$ 等气体的释放。在 $600^{\circ}\text{C}$ 以上进一步解离 $\text{N}_2$ 或 $\text{HCN}$ ,得到排列较好的碳纤维。进而在 $2\,500 \sim 3\,000^{\circ}\text{C}$ 高温下热处理,使晶体成长,便得到石墨纤维。

日本远藤等报道一种以 $\text{Fe}$ 或 $\text{Fe-Ni}$ 合金为催化剂制取所谓

气相生长碳纤维 (Vapor Growth Carbon Fiber, 简称 VGCF) 的方法: 以陶瓷或石墨为基板, 先在其上喷射含直径为 10~150nm 的 Fe 或 Fe-Ni 合金超细粉的高纯乙醇悬浮液作为纤维生长核, 植种后将基板装入电炉里的反应管内, 温度保持在 1 100℃ 左右, 通入苯蒸气 and 干燥氢的混合物。碳纤维生长分为两个阶段: 先生长很细的纤维, 之后再在细纤维上长粗。据说, 相对于原料苯而言, 碳纤维的收率平均为 30%, 也有可能提高到 45% 左右, 纤维中含 Fe 量仅为 0.000 4%~0.000 5%。

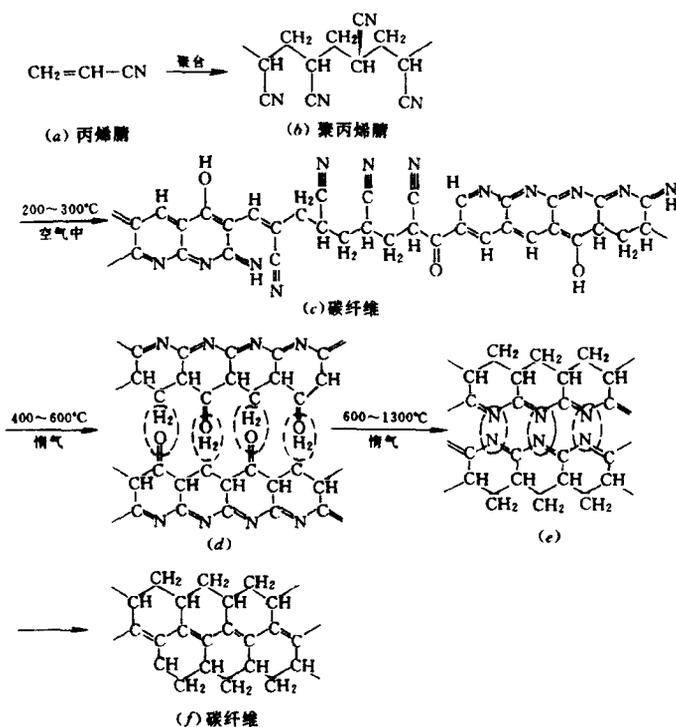


图 6-3 碳纤维制造过程中所发生的化学变化

### 3. 碳化硅纤维等其他无机纤维

美国 AVCO 公司利用化学气相沉积法使硅、碳同时沉积在钨丝上制得碳化硅纤维,而日本碳化物公司则是以有机硅聚合物为原料经热处理而制得这种材料(图 6-4)。据认为,碳化硅纤维是碳纤维的最佳替补者。

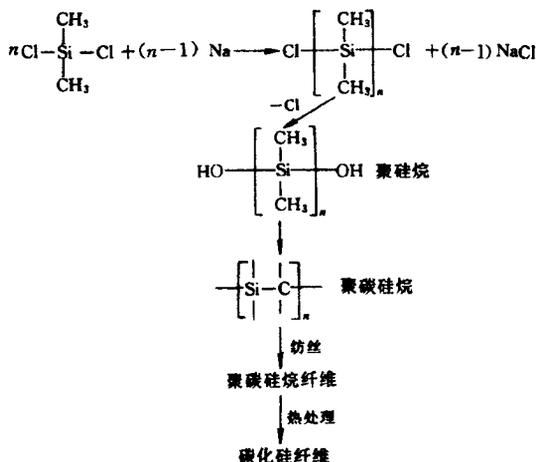


图 6-4 碳化硅纤维的制备反应

氮化硼纤维是由  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃纤维在氨气流中加热氮化而得。

硼纤维是利用化学气相沉积法使  $\text{BCl}_3$  在氢气氛中释出硼,一般以硼纤维作芯线。为了防止硼纤维在高温下与金属进行反应,有的还在硼纤维外表涂敷一层  $1\sim 2\mu\text{m}$  的碳化硅与碳化硼。

美国杜邦公司将粒径小于  $0.5\mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  制成料浆后,纺丝、烧结成直径为  $20\mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  纤维,并在其表面涂敷一层  $\text{SiO}_2$ 。日本住友化学工业公司将铝的无机聚合体与硅化合物共溶于有机溶剂后,经纺丝、烧结,得到由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  超微细粒子凝集而成并含有  $10\%\text{SiO}_2$  的氧化铝纤维。ICI 公司用铝盐和有机聚合物的混合溶液纺丝后,烧结成含有  $5\%\text{SiO}_2$  的氧化铝短纤维。

美国 Tyco 公司由氧化铝熔融液拉出氧化铝单晶的连续纤维,直径为  $250\mu\text{m}$ ,较其他氧化铝纤维粗。氧化铝纤维最大的特征是能耐  $1\ 300\sim 2\ 000^{\circ}\text{C}$  左右的高温,此外,它还兼备导热率低、相对密度小,这些氧化铝所固有的性质。

#### 4. 芳酰胺纤维

杜邦公司开发的 Kevlar, Kevlar - 29 和 Kevlar - 49 是芳香族聚酰胺纤维。前两种模量较低,用于一般工业。Kevlar - 49 是聚对苯二酰对苯二胺,是目前强度最高的有机合成纤维,它的强度高于尼龙纤维两倍多,比玻璃纤维高 45%;相对密度很低,仅 1.45,是钢的  $1/6$ ;刚性非常好,弹性模量是尼龙的 20 倍、钢的 5 倍,比碳纤维还要高 59%;耐热性很好,可在  $-195\sim +260^{\circ}\text{C}$  的温度范围内使用,且不易燃烧;耐疲劳性能好;易加工;耐腐蚀;电绝缘性好;与树脂粘附力强,因而是一种相对密度小、强度高、模量高的增强材料(表 6-3)。

表 6-3 Kevlar 与其他纤维的物性比较

项 目	单 位	Kevlar - 29	Kevlar - 49	E - 玻璃	钢	尼龙
密 度	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.44	1.45	2.54	7.86	1.14
长丝直径	$\mu\text{m}$	12.1	11.9	12.0	—	—
抗张强度(干纱线)	$\text{克}\cdot\text{旦}^{-1}$	22	22	—	—	9.8
树脂含浸模数	$\text{k}_g\cdot\text{mm}^{-2}$	282	282	—	200	130
	$\text{k}_g\cdot\text{mm}^{-2}$ $\times 10\text{MPa}$	—	350	245	—	—
断裂时的延伸率	%	5 980	13 380	7 030	20 000	630
耐热性	在 $-251\sim 240^{\circ}\text{C}$ 下稳定					
燃烧性	自行灭火,非熔融性,在 $426^{\circ}\text{C}$ 下碳化					
节点强度	为抗张强度的 40%					
绳索抗拉强度	为抗张强度的 60%					

#### 5. 金属纤维

金属纤维有钨、钼、不锈钢、铝等,主要是利用拉丝加工制作而

成,此外,熔融纺丝法、挤压法、析出法、冷却法等制造金属纤维的新途径也在积极探索着。

金属纤维的特点是强度集中、韧性大,见表 6-4。

表 6-4 金属纤维的特性

纤维	密度 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	直径 $\mu\text{m}$	弹性率 GPa	抗张强度 MPa
钨(W)	19.4	13	410	4 100
钼(Mo)	10.2	25	365	2 200
不锈钢	7.9	—	—	1 770~2 250
钢丝	7.74	13	200	4 200
钢琴丝	7.8	80	199	3 430
SUS304	7.8	80	196	520

一些超合金增强纤维,近来也陆续被开发。如含有 1%~2% 氧化钍的钨纤维,含有微量氧化硅、氧化铝的钨纤维等。

## 6. 晶须

晶须没有明确的定义,指的是从溶液、熔液、蒸气或固相中成长的直径为微米数量级的针状或发状单晶,由于它接近理想晶体的理论强度,因而很受重视。

晶须有金属系、陶瓷系等多种,陶瓷晶须相对密度小,弹性模量高、高温强度好,适于作复合材料的强化材料。用作增强金属的陶瓷晶须的特性,如表 6-5 所示。

表 6-5 各种陶瓷晶须的特性

纤维	密度 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	直径 $\mu\text{m}$	长度 $\mu\text{m}$	弹性率 GPa	抗张强度 MPa	备注(括弧内 为制造厂家)
碳化硅晶须 SILAR <sup>TM</sup> SC-9	3.2	0.6	10~80	—		$\alpha$ -SiC(ARCO), 80%~90%晶须
SILAR <sup>TM</sup> SC-10	3.2	0.6	10~80	—		$\alpha$ -SiC(ARCO), 70%~80%晶须
$\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶须 SNw-1	3.18	0.2~0.5	50~300	—		$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (塔奇 霍化学公司)

续表

纤维	密度 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	直径 $\mu\text{m}$	长度 $\mu\text{m}$	弹性率 GPa	抗张强度 MPa	备注(括弧内 为制造厂家)
石墨晶须	1.66	—	—	714	19 500	
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶须	3.96	3~10	—	443	21 400	
$\text{B}_4\text{C}$ 晶须	2.52	—	—	480	13 720	
BeO 晶须	2.85	10~30	—	343	13 000	

表 6-6 各种增强纤维的相对密度和特性示例

名称	商品名	相对密度	直径 $\mu\text{m}$	抗拉强度 10MPa	弹性率 10MPa	
长 纤 维	玻璃(S)	2.50	10	350	8 800	
	碳	HT	1.74	8	280	24 000
		HM	1.84	6	210	40 000
	硼		2.63	100~150	350	42 000
	碳化硅	SiC	3.4	100	330	49 000
		尼尤卡	2.5	10	250	18 000
	氧化铝	SAPHICON	4.0	250	240	39 000
		SAPFFIL	3.4	3	100	10 000
		Fiber FP	3.9	19	220	39 000
		氧化铝	3.2	9	250	25 000
	W		19.4	10	406	41 300
	Mo		10.2	25	224	36 000
	钢		7.74	13	420	20 300
	芳香族 聚酰胺	Kevlar-49	1.45	12	280	13 300
HM.50		1.39	12	310	13 200	
短 纤 维	氧化铝	3.96	3~10	2 100	43 400	
	SiC	3.18	1~3	2 100	49 000	
	石墨	1.66		2 000	71 400	
	聚甲醛		0.1~0.3		10 000	
	钛酸钾	3.58	0.3	700	28 000	

金属晶须经常采用蒸发-凝结法制造。它是在真空或惰性气体气氛中使晶须原料升华或蒸发,然后在低温侧使其凝结成长。但对于熔点高的氧化物等,此法难以实现,并且效率不高。应用范围广泛的是化学反应法,它是使晶须原料(化合物)与炉内气体起还原反应长出晶须,如在  $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  中加入  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,通过氢的还原制得铁晶须,其他金属晶须也可通过还原其卤化物而制得。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶须、 $\text{SiC}$ 晶须通过卤化物的热分解而制得,而  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{MgO}$  等的晶须也是通过相应的化学反应制得的。

表 6-6 为各种纤维材料的特性示例。这些材料主要用作强化其他材料,其力学性质上的优点使其可能在纤维增强的复合材料中成为优秀的强化材料。另外,纤维材料的耐高温特性,也使得它可能成为绝热保温材料。

### 6.3 超低温材料

超低温技术是有广阔前景的新技术之一,而超低温结构材料则是其不可缺少的基础。

#### 6.3.1 超低温对于材料的特殊要求

通常,把常温以下直至绝对零度的较大温度范围称为低温。针对不同的特定用途,不同低温领域的构造物,必须利用与之相适应的合金材料。

气体液化、冷冻、冷藏等许多和我们日常生活有关的低温作业并不是很低的温度,即使是天然气管道、供液化丙烷等能源运送、储存用的结构件,所涉及的温度范围也都在  $-100^\circ\text{C}$  以上,用价格低廉的铁素体钢铁就可以满足要求。比这更低的温度,例如液化天然气和液氮的沸点分别为  $-163^\circ\text{C}$  和  $-195.8^\circ\text{C}$ ,这些产业所需的低温构造物,铁素体钢铁就不适用了。至于在液氢温度 ( $-253^\circ\text{C}$ )、液氮温度 ( $-269^\circ\text{C}$ ) 下使用的材料,其要求就更高了,必须开发新的超低温合金材料。

超低温技术对所用的材料的特性要求比一般材料高而复杂。

首先是防止低温脆性。一般合金在低温下强度会增加,但延伸率、断面收缩率、冲击值等都会下降,从而产生脆性破坏。例如铁素体钢呈体心立方结构,在温度达到 $-200^{\circ}\text{C}$ 左右,就会出现韧性-脆性转变,这是体心立方结构金属的固有特性。添加镍的材料,例如添加13%镍,可使其过渡温度下降至液氮温度以下,即在液氮温度以上不会出现低温脆性。防止低温脆性的另一种方法是采用面心立方结构的金属,如铝合金、奥氏体系不锈钢等。现代研究表明:1912年泰坦尼克号豪华轮船在北海与冰山相撞后迅速沉没,就是由于那时所使用的钢材中含硫量高,在冰冷的海水中与冰山碰撞发生脆性断裂所致。

其次需要具备的是低温下的热性能。低温构件在经历低温和室温之间反复多次变化后容易发生热变形。要防止这种现象,就要求超低温合金热膨胀系数尽可能地小。低温下强度和韧性都较好的不锈钢、铝合金的热膨胀系数却都较大,因此,低膨胀合金,如铁镍合金、钛合金的开发研究便受到关注。

还有,超低温技术多在磁场下利用,在这种情况下如果采用带有磁性的合金,则构件中就会由于产生电磁力的作用而造成对磁场的不良影响,所以必须是非磁性合金。奥氏体系不锈钢虽属非磁性合金,但其在低温下不稳定,在超低温反复冷却循环中,结果会生成有磁性的马氏体相,因而会产生磁性。

### 6.3.2 超低温材料的研究

较早使用含9%镍的钢可在液化天然气中使用。尔后发现18-8不锈钢在超低温下有好的韧性,但热膨胀系数大,以此不锈钢为基本材料,添加碳和氮可增加其强度,适宜于在核聚变的液氮容器等方面应用。

美国AISI<sub>300</sub>系列的奥氏体不锈钢是制造低温设备承载构件的镍基合金。某些必须在磁场内工作的设备(例如超导电磁体和电机)都要采用非转变性钢种,通常使用的AISI<sub>310</sub>是含25%铬、20%镍的合金。含镍较少在低温下会发生某种程度的转变。该系

列合金中引入2%的氮,其屈服应力、抗张强度可提高100MPa左右。奥氏体不锈钢是可以焊接的,但在含碳量高于0.03%又不含有钛、铌这类可形成碳化物的元素时,则这种合金在加热到400~800℃时会发生“焊接衰变”。这是由于晶粒间沉淀碳化铬薄膜引起的冲击强度减低,且因为碳化铬薄膜邻近层内的铬被耗尽而使得其抗腐蚀能力降低。AISI<sub>310</sub>不锈钢主要问题是抗张强度低,大约为210MPa,冷加工可使它有相当大的改进,但因此也带来某些延展性的降低。

高锰奥氏体钢是专门开发的超低温合金。它即使在液氮温度下也具有良好的强度和延伸率,而且热膨胀系数特别地小,仅约为18-8不锈钢的1/2,但是机械加工性不佳,耐冲击性也稍差。

如果把铁镍铬不锈钢中的镍和铬分别由锰和铝代替,则可制成铁锰铝新合金钢,其强度、韧性都十分优异。我国正研究把这种合金用作超低温材料。在铁锰铝新合金钢中添加多量的锰,仍可保持面心立方结构,还可以使多量的铝固溶。而在铁锰铝新合金钢中添加多量的铝,可以增加奥氏体的强度和耐腐蚀性。对这种合金添加碳和硅,也可以增加其强度。硅还有助于增加其耐腐蚀性,但硅能强化铁素体的形成,为了维持奥氏体,硅不能添加过多。由于锰、铝密度都较小,所以合金也有密度小的特色。此外,铁锰铝新合金钢在常温下还有良好的加工性。据认为这是一种在超低温下强度、延伸率、耐冲击值都大的,可能对低温技术发展产生重要影响的优秀材料。

钛合金Ti5Al2.5Sn强度较高,在4.2K时屈服强度1470MPa,已在超导磁体的大型线圈中使用。但它的断面延伸率、收缩率和痕量金属重新分布的应力集中点载荷能力的切口同非切口抗张强度的比值较低。

表 6-7 铁锰铝合金钢机械性能

合金	温度 ℃	0.2% 耐力 × 10MPa	抗张强度 × 10MPa	延伸率 %	断面收缩率 %	冲击值 × 10 <sup>3</sup> Pa
Fe-30Mn-7Al- 0.05C	23-196	18	49	52	84	21
		41	85	80	81	
Fe-29Mn-6Al- 0.17C	23-196	23	56	50	83	22
		53	95	74	81	
Fe-29Mn-7Al- 0.29C	23-196	27	62	49	80	18
		60	105	72	79	
Fe-29Mn-7Al- 0.5C	23-196	34	71	47	76	16
		77	120	67	69	
Fe-25Mn-7Al- 0.9C	23-196	47	85	42	55	14
		99	140	28	30	
Fe-29Mn-5Al- 0.35C-0.8Si	23-196	33	66	46	71	16
		68	114	62	66	
Fe-29Mn-4Al- 0.3C-1.2Si	23-196	34	66	56	73	—
		72	115	69	65	
Fe-29Mn-4Al- 0.29C-1.4Si	23-196	36	68	52	74	12
		74	120	62	62	
Fe-30Mn-6Al- 0.32C-2.1Si	23-196	38	69	46	67	—
		80	118	50	48	

## 6.4 超硬材料

### 6.4.1 硬质合金

由Ⅳ,Ⅴ,Ⅵ副族金属和C,N,B形成的化合物,硬度和熔点特别高,统称为硬质合金。

碳与第Ⅳ,Ⅴ,Ⅵ副族金属所形成的碳化物,既不同于它与活泼金属形成的离子型碳化物,也不同于它与非金属元素硅或硼形

成的共价型碳化物。由于这些过渡金属的电负性不太小,不能与碳以离子键或共价键形式结合,但由于碳的原子半径小,可溶于这些过渡金属而形成间隙固溶体。在适宜条件下,当碳含量超过溶解度极限时,可出现一种突变,形成间隙化合物,使原金属晶格转变为另一种形式的金属晶格。这类金属型碳化物的共同特点是具有金属光泽、导电、传热性好、硬度高、熔点高,但其脆性也大。

从几何学方面考虑,要形成简单结构的间隙化合物,间隙原子和金属原子的半径比必须小于 0.59。碳的原子半径为 0.077nm,所以原子半径大于 0.130nm 的 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W 等元素都能满足这一条件,其碳化物晶体结构与原金属相似。Cr, Mn, Fe, Co, Ni 等的原子半径小于 0.130nm, 晶格间隙较小,形成碳化物时原金属晶格发生较显著地变化,形成的是复杂结构的间隙化合物。这类化合物的化学键在不同程度上表现向离子键过渡,因而具有一些接近离子型碳化物的性质,例如硬度较低、熔点较低、化学稳定性较差等。实质上,金属型碳化物中碳原子的价电子是进入到过渡元素次外层  $d$  亚层空轨道的,因此,该  $d$  亚层的电子数越少、即空轨道越多,则金属与碳的结合力就越强,碳化物的稳定性也就越高。这就不难理解以下事实:同处在第 4 周期中的金属,从第 IV 副族开始,自左及右,其碳化物稳定性依次降低,其中, Ti, V 的碳化物稳定, Cr, Mn, Fe 的碳化物稳定性较差, Co, Ni 的碳化物不大稳定,而 Cu 则不能形成碳化物。

与离子型或共价型化合物不同,间隙化合物的化学式是不符合正常化合价规则的。间隙化合物还能溶解其他的组成元素而形成以其为溶剂的固溶体,其成分可以在一定范围内变化。金属型碳化物是许多合金钢中的重要组成部分,对合金钢的性能有重大影响。例如,一般工具钢当温度高于 300℃ 时,其硬度显著下降,但含 18% W, 4% Cr, 1% V 的高速钢即使在温度接近 600℃ 时,仍具有足够的硬度和耐磨性,主要是这些添加元素形成了碳化物。因此高速钢可在较高的切削速度下进行切削,并且提高了刀具的

使用寿命。

但是,大直径的工件在高速切削时必须采用热硬性更高的工具材料,目前较普遍应用的是硬质合金。硬质合金是用一种或多种难熔金属的高硬度碳化物与作粘合剂用的钴为材料,用粉末冶金法制成的。常用的难熔金属有 W, Ti, Ta, Nb 等。硬质合金的硬度高,其热硬性好时,温度可高达 1 000℃。

我国常用的硬质合金有钨钴类和钛钨钴类。前者主要成分是 WC 和粘结剂 Co;后者主要成分是 WC, TiC 和 Co。后者比前者具有更高的硬度、热硬性、抗氧化性和抗腐蚀性,但其抗弯强度、抗压强度和导热性不如前者。同一类合金中钴含量增大则其相对密度降低、抗弯强度升高、韧性改善,但却使硬度降低了。硬质合金中加有 NbC 或 TaC 时,强度变化不大显著,但热硬性却明显提高。特别要指出的是碳化钛具有高硬度、高熔点、抗高温氧化、相对密度小和低成本等优点,是一种非常重要的金属型碳化物,已获得了广泛的应用。

除碳原子外,周期表中与碳相邻的氮原子和硼原子与过渡元素形成的间隙化合物也与间隙碳化物具有类似的导电和传热好、熔点高、硬度大等性能。氮原子半径为 0.075nm,比碳原子半径还略小些,不仅能与 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, V 等元素,还能与 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 等元素形成与原金属晶体结构相似的间隙化合物;不过此时 Mn, Fe, Co, Ni 等氮化物的晶格会发生某种程度的变形。硼原子半径为 0.082nm,比碳原子半径略大些,硼化物的晶体结构也比较复杂。

#### 6.4.2 超硬陶瓷

##### 1. 人造金刚石

金刚石可作为宝石,由于它极硬,所以在工业上也有广泛的其他用途。工业用金刚石的来源主要是人工合成的金刚石,其强度、硬度并不亚于天然金刚石。人造金刚石一般由静水超高压高温合成法和冲击波超高压高温合成法两种方法制成。静水超高压高温

合成法是以熔融的 Ni, Co, Fe, Mn 等金属及其合金相为催化剂, 在 50~60kPa, 1 300~1 600℃ 左右的高温高压条件下使石墨转变成金刚石。催化剂与石墨分别做成薄片状交替叠放或做成颗粒均匀混合, 反应后经化学处理将所合成的人造金刚石与未转变的石墨、催化剂分离。冲击波超高压高温合成法是利用火药爆炸产生高压(压力可达 40GPa, 比静水压高得多), 因此, 在石墨向金刚石的转变过程中不需要催化剂, 但由于冲击高压的瞬间性, 晶粒不能长大, 只能形成微细粉末。

美国 GE 公司以 Co 作粘结剂使颗粒直径为几微米的金刚石粉末在  $5 \times 10^9$  Pa, 1 450℃ 高压高温下烧结而获得超硬质工具材料金刚石——康派克斯(diamond compax, 商品名)。

如果不用粘结剂, 能否实现金刚石粉末的烧结? 自 70 年代中期以来, 许多研究者对此进行过挑战。例如, 曾对天然优质金刚石粉末施加  $7 \times 10^9$  Pa 压力和 1 600℃ 高温, 结果因一部分金刚石石墨化, 而未能制得完好的制品。

90 年代初, 日本报道制得人造黑金刚石。这是直接对石墨施加 3 000℃ 以上超高温和  $1 \times 10^{10}$  Pa 超高压, 在无粘结剂的情况下, 使石墨在瞬间变成金刚石, 而此时所生成的金刚石因仍处于高温之下而十分柔软, 容易发生塑性变形, 结果可以得到 100% 的金刚石烧结体, 即人造黑金刚石。据认为, 用金刚石粉末烧结时, 由于这样的粉末颗粒细小而坚硬, 外加压力的荷载是依靠颗粒间的接点支承的, 因此接点经受着外加压力的作用, 但是颗粒间未彼此接触的颗粒表面却没有承受应力的作用。这是两种方法得到两种不同结果的原因所在。

自然界也存在黑金刚石, 是 10 $\mu$ m 左右金刚石的烧结矿物, 主要产于巴西。

## 2. 立方晶体氮化硼

氮化硼又称白石墨, 其晶体结构和滑润性与石墨相似。因此, 与石墨在高压高温下转变为金刚石类似, 六方晶型的氮化硼在高

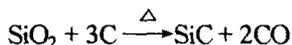
压高温下也会转变为和金刚石类似晶型的立方晶体氮化硼。这种氮化硼中 B—N 键长 (0.156nm) 与金刚石中 C—C 键长 (0.154nm) 相近, 相对密度也和金刚石相近, 虽硬度略逊于金刚石, 但耐热性比金刚石高。金刚石在 700℃ 附近开始石墨化, 而且和铁类等物质会起化学反应, 故不适合于在钢的加工中使用, 只能作轻金属 (铝镁)、硅或铜体系非铁金属、玻璃纤维、陶瓷等的加工工具, 所以立方晶体的氮化硼对钢铁的切削、磨削性能优于金刚石, 是新型高温超硬材料。

顺便指出, 人们根据氮化硼 (BN)<sub>n</sub> 与单质碳 (C<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 都是等电子体, 因而能形成类似结构这一感性知识总结出来的经验规律: 具有相同电子数 (全部电子总数或价电子总数) 和相同原子数 (H, He, Li 等除外) 的分子或离子, 它们的电子式和原子的排列方式相似, 性质也相似, 这就是等电子原理。

### 3. 碳化硅

碳化硅晶体结构也和金刚石相似, 可以看成是金刚石晶体中有半数的碳原子被硅原子所取代而形成的原子晶体, 熔点高达 2 827℃, 硬度近于金刚石, 故又称金刚砂。

碳化硅由石英砂与过量焦炭的混合物在电炉中加热而制得:



碳化硅晶体蓝黑色、发珠光, 化学性能稳定, 工业上常用作磨料和制造砂轮或磨石的摩擦表面。绿碳化硅含 SiC 97% 以上, 主要用于磨硬质合金的工具; 黑碳化硅有金属光泽, 含 SiC 95% 以上, 强度比绿碳化硅大而硬度较低, 主要用于磨铸铁和非金属材料。

### 4. 人造宝石

人造宝石中有和天然宝石化学成分相同的, 也有不同的。表 6-8 列出了人造宝石的主要性质。

表 6-8 人造宝石的主要性质

物质名称	组 成	莫氏硬度	折射率	相对密度
宝石	$\text{Al}_2\text{O}_3$	12	1.75	4.0
蓝宝石	$\text{Al}_2\text{O}_3$	12	1.75	4.0
绿宝石	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	10	1.58	2.7
金绿石	$\text{BeAl}_2\text{O}_4$	11	1.75	3.7
黄玉	$\text{Al}_2(\text{FeOH})_2\text{SiO}_6$	9	1.62	3.5
致密硅岩	$(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})_3(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn})_2 \text{Si}_5\text{O}_{12}$	10	1.80	3.6-4.1
尖晶石	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	9	1.72	3.6
YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11	1.88	4.55
GGG	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	8	2.03	7.1

自然界中以结晶状态存在的氧化铝称为刚玉,其硬度很高,仅次于金刚石和金刚砂。人工高温烧结的氧化铝称为人造刚玉,其抗弯强度大、韧性较好,但硬度较低,适用于磨削抗张强度大和有韧性的材料,如碳钢、合金钢等。刚玉中含有少量其他氧化物后,则呈现不同的颜色,如含少量的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  是红宝石,含少量铁和钛的氧化物是蓝宝石。人造宝石常用作仪器、仪表中的轴承和手表中的钻石等。

不少高硬度材料不仅具有高的硬度和强度,而且呈现优良的电、磁、光、热等性质,是可贵的多功能材料。

## 6.5 超塑性合金

### 6.5.1 超塑性现象

金属的超塑性现象是用适当的温度和较小的应变速率(拉伸速率为  $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ),使金属产生 300% 以上的平均延伸率的现象。1928 年森金斯(Senkins)最初阐明合金的超塑性。1945 年发现锌铝合金的超塑性性质尤为明显,从此,就以这种合金为中心,开

展了铝基、铜基等合金的结构研究。

超塑性现象大致可以分为微细晶粒超塑性(或恒温超塑性)和相变超塑性(或动超塑性)两种。后者虽然具有不拘材料的成分和组织,即不存在材料方面制约的优点,但是造成这种现象所必须的机械设备的开发比较迟缓,所以现在大部分还停留在实验室研究阶段;前者多数发生在共析合金或共晶合金中,为许多学者研究并在许多部门得到应用的 Zn22Al 合金是以锌为基,含 22% 的铝以及少量铜和镁的微细共析组织的超塑性材料,在 250℃ 附近以每秒大约 0.1%~0.01% 的速度拉伸,可得到 10 倍于原长的延伸长度。

表 6-9 和 6-10 列出了已发现的具代表性超塑性合金。可以想象,今后还会有新的超塑性合金继续被开发出来。

表 6-9 主要的有色金属超塑性材料的性质

合金系	名称	组成	温度 ℃	最高 $m$ 值*	最大伸长率 %	备注
Ag 合金	Ag-Cu	Ag 28.1Cu	675	0.53	500	共晶
Al 合金	Al-Cu	Al 17Cu	400	—	600	
	Al-Cu	Al 33Cu	440~520	0.8	>500	共晶
	Al-Cu-Mg	Al 33Cu7Mg	420~480	0.72	>600	共晶
	Al-Cu-Mg	Al 25Cu 11Mg	420~480	0.69	>600	共晶
	Al-Cu-Si	Al 25.2Cu 5.2Si	500	0.43	1 310	共晶
	Supral 150	Al6Cu 0.5Zr	350~475	0.5	>1 000	
	Al-Mg-Zr	Al6Mg 0.4Zr	400~520	0.6	890	共晶
	Al-Si	Al 11.7Si	450~550	0.28	480	共晶
	BA 708	Al6Zn3Mg	320~400	0.35	400	
	AA 7075	Al 5.6Zn 2.5Mg 1.6Cu 0.3Cr	350~475	0.41	190	
	Al-Zn-Mg-Zr	Al 10.7Zn 0.9Mg 0.4Zr	550	0.9	1550	

续表

合金系	名称	组成	温度 ℃	最高 $m$ 值	最大伸长率 %	备注
Al 合金	Al - Zn - Zr - Sn	Al 5 ~ 10Zn 0.5Zr 0.05Sn	500	0.7	800	
Bi 合金	Bi - In	Bi 66In	20	0.76	450	共晶
	Bi - Sn	Bi 44Sn	20 ~ 30	—	1 500	共晶
Cd 合金	Cd - Zn	Cd 16Zn	20	—	200	共晶
	Cd - Zn	Cd 27Zn	20 ~ 30	0.5	350	
Co 合金	Co - Al	Co 10Al	1200	0.47	850	共晶
Cr 合金	Cr - Co	Cr 30Co	1200	—	160	
Cu 合金	Cu - Al	Cu 9.8Al	700	0.7	700	共晶
	CDA 619	Cu 9.5Al 4Fe	800	0.5	~ 800	共晶
	CDA 638	Cu 2.8Al 1.8Si 0.4Co	500 ~ 600	0.53	~ 310	
	In 836	Cu 15Ni 37.5Zn	580	0.45	678	
	In 629	Cu 15Ni 28Zn 13Mn	580	0.49	450	
	Cu - P	Cu 7P	410 ~ 600	0.5	600	
	Cu - Zn	Cu 40Zn	600	0.64	515	
	Cu - Zn - Fe	Cu 38.5Zn 3Fe	500 ~ 800	0.53	330	
Mg 合金	Mg - Al	Mg 33.6Al	400	0.8	2 100	共晶 32.2%Al
	Mg - Cu - Zr	Mg 6Cu 0.5Zr	450	0.6	225	
	ZK60A	Mg 5.5Zn 0.5Zr	270 ~ 310	0.4	1 700	粉末 烧结材
	Mg - Zr	Mg 0.5Zr	500	0.3	150	
Ni 合金	Ni	纯 Ni	820	—	225	
	In 100	Ni 10Cr 15Co 4.5 Ti 5.5Al 3Mo	927 ~ 1 093	0.5	1 300	粉末 烧结压 材
	Ni - Cr - Fe	Ni 39Cr 10Fe 1.75Ti 1Al	810 ~ 980	0.5	1 000	
	Ni - Fe - Cr - Ti	Ni 26.2Fe 34.9 Cr 0.58Ti	795 ~ 855	0.5	> 1 000	

续表

合金系	名称	组成	温度 ℃	最高 $m$ 值	最大伸长率	备注
					%	
Pb 合金	Pb - Cd	Pb5Cd	50	0.35	—	共晶
	Pb - Cd	Pb 17.5Cd	100	0.5~0.6	>350	
	Pb - Sn	Pb 19Sn	20	0.5	>500	
	Pb - Th	Pb 7.9Th	—	0.5	372	
Sn 合金	Sn - Bi	Sn1Bi	22	0.48	500	共晶
	Sn - Bi	Sn5Bi	20	0.68	~1 000	
	Sn - Pb	Sn2Pb	20	0.5	600	
	Sn - Pb	Sn 38.1Pb	20	0.5	>1 000	
Ti 合金	IMI 317	Ti5Al 2.5Sn	900~1 100	0.72	450	
	IMI 318	Ti6Al4V	800~1 000	0.85	1 000	
	Ti - Al	Ti4Al 2.5O	950~1 050	0.6	—	
	Ti - Cr - V - Al	Ti 13Cr 11V3 Al 0.15O	900	~1.0	150	
	Ti - Mn	Ti8Mn 0.14O	900	~1.0	150	
	Ti - Mo	Ti 15Mo 0.18O	920	~1.0	450	
	IMI 679	Ti 11Sn 2.25Al1 Mo5Zr 0.25Si	800	—	500	
	IMI 700	Ti6Al5Zr4Mo1 Cu 0.25Si	800	—	300	
W 合金	W - Re	W 15~30Re	2 000	0.46	200	
Zn 合金	Zn - Al	Zn 0.2Al	23	0.81	465	共晶
	Zn - Al	Zn 0.4Al	20	0.43	550	
	Zn - Al	Zn 4.9Al	200~360	0.5	300	
	Zn - Al	Zn 22Al	200~300	0.45~0.6	500~1 500	
	Zn - Al	Zn 40Al	250	0.48	700	
	Zn - Al - Cu	Zn 22Al 0~1Cu	250	0.65	—	

续表

合金系	名称	组成	温度 ℃	最高 $m$ 值*	最大伸长率 %	备注
Zn 合金	Zn - Al - Cu	Zn 22Al 4Cu	250	0.5	~1 000	共析
	Zn - Al - Mg	Zn 22Al 0.02Mg	250	0.33	490	共析
	Zn - Ni - Mg	Zn 0.1Ni 0.04Mg	23~252	0.5	>980	
	Zn - Al - Mn	Zn 22Al 0.2Mn	22~250	0.5	~1 000	
	Zn - W	ZnW 颗粒	26	—	100	
	Zn - Zn O <sub>2</sub>	Zn, Zn O <sub>2</sub> 颗粒	26	—	120	
Zr 合金	Zr - 杂质	Zr 0.3杂质	—	0.8	—	
	Zircalloy	Zr 1.5Sn 0.15Fe 0.1Cr	900	0.5	200	

\*  $m$  值: 公式  $\sigma = C \dot{\epsilon}^m$  中的指数,  $\sigma$  为应力,  $\dot{\epsilon}$  为应变,  $C$  为常数。

表 6-10 主要的铁基超塑性材料的性质

合金系	名称	组成	温度 ℃	最高 $m$ 值	最大伸长率 %	备注
Fe - C	共析钢	Fe 0.8C	704	0.35	100	共析
	共析钢	Fe 0.91C 0.45Mn	716	0.42	133	共析
	过共析钢	Fe 1.3~1.9C	600~800	0.52	750	
	白口铁	Fe 2.6C	600~800	0.5	—	
Fe - C - M	合金钢	Fe 0.42C 1.9Mn	727	0.5	460	AISI 1340
	合金钢	Fe 1.5Mn 0.8P	800~900	0.52	400	
	合金钢	Fe 1.5Ni 1.0P	800~900	0.52	400	
	高合金钢	Fe 5Cr	850	0.28	152	
	IN744	Fe 26Cr 6.5Ni	870~980	0.5	200~600	Uniloy 326
	高合金钢	Fe 4Ni 3Mo 1.6Ti	900	0.58	820	
	Fe - Cu	Fe 50Cu	800	0.32	300	粉末烧结材

### 6.5.2 超塑性显微变形机理

牛顿型流体的变形速度  $\dot{\epsilon}$  与变形所需的力  $\sigma$  成正比, 即

$\sigma = K \dot{\epsilon}^m$  中的应变速度感受性  $m$  为 1 ( $K$  为常数)。通常的金属材料在室温时变形所需的力与变形速度的  $(1/30) \sim (1/7)$  成正比, 开始变形时所需的力还要成倍地增大, 而这些材料只延伸 20% ~ 30%。具有超塑性的材料变形所需的力与变形速度的  $(1/3) \sim (2/3)$  成正比, 这种特性就是超塑性材料的特征。据认为, 超细晶粒边界, 即晶界的存在, 使得超塑性合金具有近似于流体的结构, 还使其所占体积的比率增大。1969 年, 巴尔 (A. Ball) 和休契松 (M. M. Hutchison) 提出晶内滑移调节晶界滑移机理, 他们认为通过在障碍晶粒上的位错运动释放了由晶界滑移所产生的应力集中, 满足晶界滑移的连续性而呈现超塑性。1973 年, 阿什比 (M. F. Ashby) 和维拉尔 (R. A. Verrall) 提出扩散调动流动的晶界滑移机理, 把超塑性解释为在低应变速率下由扩散调节的流动机制和在高应变速率下由扩散控制的位错攀移机制之间的转换区域发生的现象。1976 年, 哈茨尔丁和纽贝里 (D. E. Newbery) 提出超塑性粘弹性模型, 认为变形中晶界滑移和晶粒应变几乎是以相同的瞬时速率同时出现的。吉夫金斯 (R. C. Gifkins) 于 1976 年和 1978 年提出晶界滑移和“核外壳”理论, 认为宏观变形是通过在晶粒外壳上的位错运动调节晶界滑移的过程而产生的。1979 年, 帕德曼纳布汉 (K. A. Padmanabhan) 提出纯晶界滑移理论, 认为达到稳定态流动时, 在晶粒障碍处附近区域原子重排变得较容易和连续滑移不需要任何附加的调节过程。1980 年阿列尔 (A. Ariell) 和马克赫奇 (A. K. Mukherjee) 提出超塑性速率控制变形机理, 认为宏观应变主要是通过晶界迁移和晶粒转动所伴随的界面滑移导致三维的晶粒重排过程而取得的。但是 1986 年张作梅和卢连大对上述六种主要的变形机理预示与实验上的特征和结果做了比较指出: 还没有一个满意的结构超塑性显微变形机理可以解释绝大多数已得到的实验结果。他们观察发现, 晶界面的不同位向和凹凸不平程度对晶界滑移影响极大, 界面滑移总是在那些与最大剪应力方向相适应的一些晶界面所构成的变形阻力最小的路径上发生, 而

单晶粒主要在外壳上的局部应变和晶粒转动都对界面滑移有重要的调节作用。他们根据定量估算指出,在超塑性变形中,由晶界滑移、晶粒应变所引起的变形对宏观应变的贡献分别约为 69% 和 8%;在超塑性变形中,位错基本分布在晶界及其附近处,没有观察到位错在晶界上的塞积;晶粒在三维空间的重新排列主要靠晶界滑移、晶粒局部应变和转动三者相互协调来实现。

### 6.5.3 微细晶粒超塑性合金的特征

#### 1. 发生超塑性的温度高

从表 6-9 和 6-10 可见,绝大多数合金的超塑性发生温度都很高。在加工温度高时表面易于生成氧化皮,在室温使用时还必须考虑加工件的收缩,因此会影响尺寸的精度和表面的质量;若要求使用耐高温的润滑剂和工具材料时,则将导致成本提高。

#### 2. 对变形速度的依赖性大

这种材料发生超塑性的速度范围很低,必须通过采用与之相适应的低速度加工来减少工序。因为材料的缺口处应力集中十分显著,这些部位的形变速度局部较高,即使在超塑性温度范围内有时也会发生脆性断裂。这一点在超塑性合金加工和使用由超塑性合金制成的机械零件或结构件时必须充分注意。

#### 3. 能实现在低压力下的固相结合

这一特征可用于制造含有超塑性合金的复合材料,也促进了使超塑性合金用于复合材料的开发研究。

#### 4. 减振能力强

由于这种材料在超塑性温度附近有滞弹性行为,故减振能力很强,可用作减振和消音材料。

#### 5. 其他

一般地说,超塑性合金由于晶粒极其细小,加工变形时表面光洁度可达到和模具完全一样,而且,对精细雕刻面的转印也很容易实现。

由于超塑性合金变形抗力极小,可将其作为难加工材料加工

时的润滑剂。

超塑性合金除作为结构材料的一面外,其耐蚀性、低导热性、耐辐射性、高弹性回复能力、软磁性能等也受到重视,正在作为功能材料或功能-结构材料获得新的应用。

#### 6.5.4 超塑性合金的应用

##### 1. 高变形能力的利用

这种合金适合于像热塑性塑料板的真空成型或气压成型那样的加工方式。在温度和变形速度得到充分控制时,可在密封模具内挤压或锻造,可以得到相当高的加工精度,并能大幅度减少加工压力和加工工序。由于其晶粒极细,尤适于极薄板和极薄管的制造,也非常适于加工具有极微小凹凸表面的制品(如熔模造型用模具、塑料成型模具等)。

##### 2. 固相结合能力的利用

晶粒的超细化,即晶界体积比的增加使得低压下的固相结合易于进行。利用这一特性,已在轧制粘合多层材料、包覆材料、复合材料等方面得到应用,也在以箔材或粉粒形式用作粘合材料方面开发了一些新用途。

例如,可以通过各种材料轧制粘合多层材料实现数种不同性能和功能兼备的新材料的开发,这些性能和功能包括结构强度及刚性、减振能力、共振点移动、耐腐蚀性、耐热性、二次成型性等。把高强度金属或陶瓷纤维等规则排列于超塑性合金基体中,可以开发纤维强化复合材料、短纤维分散强化材料等具有高韧性、高强度的材料。在金属粉末或陶瓷粉末中掺入超塑性合金粉末,可以提高材料的密度和塑性。如果用超塑性合金箔材或粉末作粘合剂,可以将两种以上的金属结合在一起。

##### 3. 减振能力的利用

超塑性合金可以单独、也可以与其他材料复合制成不同形状、不同尺寸的部件,用于需要减振的地方,也可以作为消音材料和部件使用。

## 6.6 非晶态金属材料

1960年,美国加州理工学院的杜威兹(P. Duwez)用完全熔化的Au-Si二元合金喷射到冷的金属板上,其原意是使合金以极高的冷却速率快速凝固,以获得一般的淬火方法得不到的固溶体,做研究二元合金相图用。但当他用X射线衍射方法研究样品时,却意外地发现得到的不是结晶体,而是非晶体。我们知道,人类使用金属材料已经有很长的历史了,历来的金属材料、包括我们当代产量最大、使用最广的钢铁材料都是结晶体,在此之前还从未有人得到过非晶态的金属或合金(某些电化学沉积膜除外)。杜威兹并没有意识到他的实验结果是一个划时代的发现,反而因耽心研究非晶体的行家们肯定会提出的异议,不想公开这项结果。后来只是执拗不过他的两位年轻而自信的研究生的一再要求,同意将论文发表,从而使他不自觉地成了非晶体合金的鼻祖。在杜威兹把熔化的合金喷射到金属板上凝固时,冷却速度达到 $1.0 \times 10^6 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上,在这样的高冷却速度下,金属原子来不及作整齐排列而呈非晶态。杜威兹所用的这种淬火方法后来被称为喷枪法,至今还在非晶态合金的研究中。

### 6.6.1 非晶态金属材料的基本特性

非晶态材料又称为无定形材料、无序材料、玻璃态材料等等,然而人们却很难给它以一个确切的定义。非晶态材料是作为晶态材料的对立面而提出来的,加之人们对晶体比较熟悉,关于晶体的理论也比较完善,因此,习惯于从非晶态与晶态对比的角度上去研究非晶态。归纳起来,非晶态合金的基本特性有以下几个方面。

#### 1. 非晶态形成能力对合金组分的依赖性

杜威兹的喷枪法可以使Au-Si合金呈非晶态,之后,工业上又成功地开发一些新的方法制备非晶态合金,其实质都是熔融体骤冷方法。但是,要得到非晶态纯金属,骤冷速度应在 $1.0 \times 10^{12} \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上,只有气相凝聚可能达到。在金属中加入原子尺寸或

化学特性(如电负性等)与寄主原子差别较大的溶质原子,增大结晶时原子通过扩散重排的难度,有利于非晶态的形成。通常, $1.0 \times 10^8 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的冷却速度即可使其成为非晶态,特定的共晶合金在 $1.0 \times 10^5 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 这样较慢的冷却速度下也能成为非晶态。重要的问题是选定合适的合金成分,如果选择不当的话,即使骤冷也同样得不到非晶态合金。通常,合金的组成有两种:一种是金属与金属的组合;另一是金属与半金属的组合。金属与半金属的组合较容易成为非晶态,最有效的半金属是硼、磷、硅、锗等元素。

## 2. 结构的长程无序性和短程有序性

在晶体中,原子的排列是规则的、有序的,具有原子的平移对称性,有滑移面之类的特定面,并由于这样的结构关系呈现各向异性和自范性。但是,采用X射线和电子束对非晶态合金衍射时,并不会出现象晶体材料所呈现的清晰衍射线,这表明它不存在原子排列的长程有序性,故而不能满足布雷斯衍射条件。如用电子显微镜等手段在非晶态合金中也观察不到晶粒。晶体中原子的排列方式虽然多种多样,但根据对称性原理予以归纳,总共只有32种基本排列方式;而非晶体中既然原子的排列是无序的,排列方式势必千变万化,这就给非晶态结构的研究带来很大的困难。非晶态材料结构的进一步研究表明,其原子排列并非完全杂乱无章。用X射线等衍射方法仔细对其结构研究发现,在原子存在几率高、相当于平均原子间距的位置附近,出现很宽的晕圈图形,表明其最近邻、第二近邻的极近程范围内的原子排列,有的与晶态合金极为相似,有许多变形的原子群,原子群内原子的排列还是有一定的规则的,这就是短程有序。所以,长程无序和短程有序是非晶态合金的结构特征。长程无序反映其原子在总体排列上的不规则性,不具有原子的平移对称性,没有滑移面,本身的位错也不存在,不呈现各向异性和自范性,而且由于排列不那么密集而致使其相对密度比起组成完全相同的晶体降低一些(一般为百分之几)。短程有序反映在最近邻的原子数(配位数)、原子间距(键的键长)及

其在空间的排列方式(键角)与晶态时基本一致。鉴于固体材料的许多性质主要取决于其最近邻原子间的交互作用,所以合金以非晶态存在时,其金属的基本属性不变。

既然非晶态合金中在几个原子的范围内,原子排列是有序的,有人认为,可以把几个原子组成的原子群看作是一个小晶体,从这个意义上说,非晶体也包含着极微小的晶体;另一方面,实际的晶体材料中往往包含着空位、位错和晶界等缺陷,从而局部地破坏了原子排列的周期性,在这些缺陷处,原子的排列则是混乱无序的,可以看作是非晶态材料。所以晶体与非晶体是你中有我,我中有你,两者难以截然分开。

### 3. 热力学的亚稳性

在熔点以下,晶体材料处于亥姆霍兹自由能最低的稳定平衡状态;而非晶体材料却是处于热力学上的非平衡状态,是一种亚稳态。一方面,亚稳态有继续释出能量、向平衡状态转变的趋势;但是,另一方面,从动力学来看,要实现这种转变首先必须克服一定的能垒,因而在一般情况下实际上是无法实现的,非晶态材料又是相对稳定的。这种亚稳态区别于晶体的稳定态,一般在 $400^{\circ}\text{C}$ 以上的高温下非晶态合金就容易结晶化。这种由亚稳态向稳定态转化所需克服能垒的高低直接关系到非晶态合金的应用价值和使用寿命。

### 4. 优异的性能

#### (1) 高强度

一般的结晶合金变形时,通过位错会引起结晶面滑动,而非晶态合金的变形是由原子集体移动所致,所以变形不仅抵抗力大、强度大,而且还具有韧性大的特点。一些非晶态合金的抗拉强度可达到 $39.2\text{ GPa}$ 左右,维氏硬度大于 $98.99\text{ GPa}$ ,为相应晶态合金的 $5\sim 10$ 倍。许多非晶态合金在压缩变形时压缩率可达 $40\%$ 而不致于产生裂纹,弯曲时可弯至很小的曲率半径而不致折断。

#### (2) 极软的磁特性

这是指磁导率和饱和磁感应强度高而矫顽力和损耗低。目前使用的软磁材料主要是硅钢、铁-镍坡莫合金和铁氧体,都是结晶材料,具有磁晶各向异性而互相干扰,致使磁导率下降。非晶态合金中没有晶粒,不存在磁晶各向异性,磁特性极软。

### (3)耐腐蚀

在中性盐溶液和酸性溶液中,非晶态合金的耐腐蚀性能要比不锈钢好得多。铁铬非晶态耐腐合金中所需添加的铬小于10%,比在不锈钢中的18%以上少得多,并且完全不含镍,这对于节约镍、铬战略物资有重大意义。非晶态合金特别耐腐蚀是因具有均匀的显微组织,不包含位错、晶界等缺陷,致腐蚀液无缝可钻;同时,非晶态合金自身具有高的活性,能够在表面上迅速地形成均匀的钝化膜,即使一旦钝化膜局部破裂也能立即自动修复。

### (4)其他

1975年杜威兹首先发现La-Au非晶态合金具有超导性后又有许多非晶态超导合金被发现,但是临界温度 $T_c$ 均太低。这类合金成分变化的范围很大,韧性高,为寻求不脆的新超导材料提供了一线希望。

一些铁基非晶态合金热膨胀系数只有对应的晶态材料的一半,适于制作精密零件。

在非晶态合金中由于音速一般比较低,并且声吸收小,可以用来制作声学器件及微波信号处理线路中的声延迟线路材料。

## 6.6.2 非晶态合金的应用

### 1. 非晶态软磁材料

#### (1) 磁芯材料

非晶态合金在磁导率、激磁电流和铁损方面比硅钢片好,尤其是铁损小,因而可以大大节省能量,这是最大的优点。但非晶态合金磁通密度低、矫顽力高,在长期稳定性和尺寸精度等方面也有些问题急待解决。美国通用电气公司已利用铁、硼、硅系非晶态合金批量试生产25kW的变压器。但用非晶态合金取代硅钢片制作大

容量变压器、大功率电机用的铁芯等,还有许多困难。

## (2) 磁头材料

非晶态合金作磁头材料有无磁晶各向异性、电阻率高、硬度大、耐腐蚀、容易获得薄带等优点。我国冶金工业部钢铁研究总院等制出的立体声磁头已达到日本三洋公司的水平;成功地用非晶态合金制作电影录音机的录音磁头、放音磁头,标志着我国非晶态磁头材料的研制开始起步。磁致伸缩为零的钴基非晶态合金,主要是 $(\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.06}\text{Ni}_{0.02}\text{Nb}_{0.02})_{78}\text{Si}_{22-x}\text{B}_x$ 型合金已成功地用于制作各种磁头。一般,录音磁头选用磁导率稍低的高磁感应值材料,而放音磁头则选用磁感应值稍低的高磁导率材料。录放两用微型盒式磁头的重要特性是频率特性,磁导率稍低一点。继续提高非晶磁头材料的耐磨性,解决非晶态薄带和高分子粘结剂(主要是环氧树脂)之间更好的粘结问题,避免以金属片作气隙衬底时在长期走带摩擦后非晶磁头气隙崩落现象的出现,延长因非晶态合金处于亚稳态而存在的磁老化寿命,改善耐磨蚀性,是非晶态磁头材料继续需要解决的问题。

## (3) 磁致伸缩材料

非晶态合金的磁致伸缩系数可在很大范围内调节,磁致伸缩大的非晶态合金的应用也受到相当重视。例如,磁致伸缩大并且磁导率又高的材料可作电声换能元件的超声振子;用非晶态磁性材料制成传感元件后,可和开关晶体管组合成磁芯多谐振荡器,成为应力传感器。

## (4) 磁泡材料

磁泡材料在没有外磁场作用时,正向磁化的磁畴和反向磁化的磁畴面积相等,若加以反向偏置磁场则可使正向磁畴面积减小而反向磁畴面积增大。外加磁场足够强时,正向磁畴面积变为极小而呈小圆柱形,很象个水泡,故称磁泡。由于对磁泡的产生、消失和移动可以进行控制,因此磁泡可以作为一个记忆单位。此外,利用磁泡之间的磁相互作用,还可以进行逻辑运算,因此也是一种

计算机元件。磁泡存储器具有密度高、传输率高的优点,并且兼具存储和逻辑开关功能,也具有非易失性,故其研究进展很快。

非晶态磁泡材料主要有 Gd-Co 系和 Gd-Fe 系合金。

## 2. 高强度、高韧性的非晶态合金

在结晶材料中一般难以兼得的高强度、高硬度和高韧性可以在非晶态合金身上达到较好的统一。尤其是由金属和半金属组成的非晶态合金,由于这两种原子间很强的化学键合,使得合金的强度更大;合金中原子犬牙交错不规则的排列使得它具有较高的撕裂能,即韧性较好。非晶态合金制品可以由液体金属一次直接成型,省去了铸、锻、轧、拉等工序,而且边角余料可全部回收,在能源和材料上都有很大的节约,故能大大降低其成本,有较大规模应用的潜在前景。目前非晶态合金已用于制作玻璃钢、轮胎、传送带、水泥制品、高压管道、压力容器、火箭外壳等的增强纤维,还用来制成储能用的大尺寸飞轮、飞机上的某些构件、体育用品,以及各种切削刀具和保安刀片等。

## 3. 非晶态催化剂

非晶态催化剂表面上原子混乱的排列有利于反应物的吸附,理应有良好的催化特性。例如以  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{60}\text{P}_{20}$  和  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{60}\text{B}_{20}$  这两种非晶态催化剂催化一氧化碳氢化反应,其活性比对应的晶态合金高 1~2 个数量级。一般认为是由于非晶态合金的活化点数目比晶态多,即单位表面积对反应速度贡献较大的缘故。非晶态催化剂还因其在电解液中能很快形成钝化膜,耐腐蚀性很高,尤其适用于电解催化。例如,在 NaCl 的电解液中,要求阳极材料必须具有对氯的析出的高电催化活性,而且要具有对析氧的低活性,钯是覆好的电极材料,但却因其在浓热的 NaCl 中抗腐蚀能力很低而受到限制,非晶态钯基合金克服了这一难点而成为实用的阳极材料。通常在  $\text{Pd}_{81}\text{P}_{19}$  或  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  二元钯基非晶态合金中加入 Rh, Pt 或 Ir, 其抗腐蚀性能可大大改善,而再加入适量的 Ti 或 Ru, 还可进一步提高 NaCl 电解制氯反应的活性。辽宁省冶金研究所利用钢

铁研究总院提供的非晶态合金细丝制作电沉积金、银的阴极材料,因单位质量的表面积大而可以大大缩短其电沉积时间,实收率接近 100%,既能多回收金、银,又能降低电耗。

#### 4. 抗腐蚀非晶态材料

据国外统计,每年有 10% 的金属和机械零件因腐蚀报废,造成约占全年国民生产总值 4% 的损失。我国每年因腐蚀造成的损失高达 200~300 亿元。腐蚀的危害不仅是材料的损失,还会造成生产停顿、产品品质下降或流失,甚至导致燃烧、爆炸、泄毒等灾难性后果,因此,这是国计民生的大敌。

目前对耐腐蚀性能研究得较多的是铁基、镍基和钴基非晶态合金。研究表明,铬对它们的耐蚀性都有很大的影响,最先是腐蚀速率随含铬量的增加而急剧下降,当含铬量到达一定值时,可使腐蚀速率为零。以上三种合金系中在铬含量不足时,例如含 B 合金当铬含量低于 30% (原子),不能形成优质的钝化膜,此时,最活泼的铁基合金的腐蚀速率最高,而最稳定的镍基合金的腐蚀速率最低。但是在加入足够量的铬之后,情况恰恰相反,铁基合金只需加入少量的铬,腐蚀速率就几乎为零;而镍基和钴基合金却反而需要加入大量的铬。这是由于铁的活性比较高,活化溶蚀速率也就比较大,因而有利于铬离子的快速集聚,使得表面膜中的铬离子浓度也较高的缘故。可见,当合金中含有象铬这种钝化能力强的元素时,合金的活性越高,钝化也越容易。非晶态合金表面在活性上和结构上的均匀性有利于钝化膜的均匀性,这一点对其耐腐蚀性也很重要。倘若钝化膜的均匀性不好,含有一些薄弱环节,就会引起斑蚀。

利用非晶态合金几乎完全不受腐蚀的优点,已用于制造耐腐蚀管道、电池的电极、海底电缆屏蔽、磁分离介质、化工用催化剂,以及污水处理系统中的零件,并都已达到实用阶段。

非晶态合金的应用领域还在不断地开拓,但是,由于许多非晶态合金在 500℃ 以下就会发生晶化,所以工作温度要受到限制,它

是一种亚稳态的材料,即使在低于其晶化点的工作温度下,也存在着材料的稳定性问题。另外,液体金属快速骤冷制备非晶态合金时,只有表面才能达到足够的骤冷速度,在距离表面一点距离的内部,因来不及散热,无法获得非晶态,因此非晶态合金的厚度受到限制。这些是非晶态合金的应用尚有待进一步研究解决的问题。

## 6.7 新制备方法开发的新材料

### 6.7.1 纳米材料

1984年德国格莱特(H. Gleiter)首先创新研制出纳米微粒,并由纳米级超细微粒压制烧结,得到一种人工凝聚态固体。这种材料既具有新型的固态结构,其基本性质也与处于晶态或非晶态的同种材料有很大的差异,是一种新型的固体材料,称之为纳米固体或纳米材料(纳米材料是指材料的晶粒和晶界等显微构造能达到纳米级尺度水平的材料)。

目前,制备纳米微粒的方法可分为物理方法、化学方法和综合方法三大类。物理方法主要包括蒸发冷凝法、离子溅射法、机械研磨法、低温等离子法、氢脆法、电火花法和爆炸法等;化学方法主要包括水热法、水解法、熔融法等;综合方法主要包括激光诱导化学沉淀法、等离子加强化学沉淀法等。纳米微粒经加压烧结后即成为纳米固体。目前常用的方法是蒸发冷凝加原位加压法。这种方法是在一个装有加热器和冷却棒的超真空密封室内充入低压惰性气体氩或氦,将初始材料置入坩埚内,由加热器加热,逐渐升温,令其蒸发,蒸发后的初始材料原子与惰性气体原子相互碰撞并沉积在77K的冷阱上,从而形成粒度为几纳米的松散粉末,当系统的压力重新抽到高真空时将粉末收集在专门的装置中,再施加5~10MPa的压力将其压成纳米晶体材料。材料的密度可达到其理论密度的80%~90%,Fe,Cu,Au,Pd等纳米晶体材料的平均晶粒粒度为5~10nm。如果同时蒸发数种初始材料,则可制得复合纳米固体。纳米非晶固体的研制始于1988年,当非晶固体材料制成

纳米非晶固体材料时,其短程有序度将下降。近年来,高能球磨法制备纳米材料有长足进展。1988年日本首先报道利用该法制备Al-Fe纳米晶体材料,为纳米材料的制备找到了一条实用化的途径。高能球磨法可以较容易地使具有体心立方结构和密集六方结构的纯金属形成纳米晶体结构,但对于具有面心立方结构的金属,由于存在较多的滑移面,其应力通过大量滑移带的形成而释放,晶粒不易破碎,则较难形成纳米晶体结构。一般认为一些高熔点的金属间化合物要制备成纳米材料较困难,但高能球磨法已在Fe-B, Ti-Si, Ti-B, Ni-Si, V-C, W-C, Si-C, Pd-Si, Ni-Mo, Nb-Al, Ni-Zr等十多个合金系中制备了不同晶粒粒度的纳米金属间化合物。高能球磨法还可以较容易地得到一些高熔点和互不相溶体系的亚稳相,如室温下几乎不互溶的Ag-Cu, Al-Fe, Fe-Cu等二元体系以及即使液态也不互溶的Cu-Ta, Cu-W等二元体系都可以用高能球磨法得到纳米结构的固溶体。

纳米微粒一般在1~100nm之间,其粒度介于原子簇和超细微粒之间,处于微观粒子和宏观物体交界的过渡区域,因而其具有许多既不同于微观粒子,又不同于宏观物体的特性。纳米固体中包含颗粒组元和界面组元两部分。这些颗粒组元是一些具有纳米级粒度的颗粒;而界面组元是这些颗粒之间的分界面。由于组成纳米固体的颗粒极小,使得界面组元所占比重显著增大。例如,当纳米微粒直径为5nm时,材料中的界面组元体积约占总体积的50%,也就是说组成材料的原子有一半左右分布在界面上。这些原子排列的无序度、混乱度均高于传统晶态与非晶态,因而界面组元的结构既不同于长程有序的晶体,也不同于长程无序、短程有序的非晶体,而是一种长、短程均无序的“类气体”的固体结构。这种结构千差万别,目前尚无法理出明确的规律,但这也正是纳米固体的这种特殊结构使其具有许多与晶态、非晶态、原子簇等不同的物理、化学性质。例如,颗粒为6nm的纳米固体铁的断裂应力要比常规铁材料高近12倍,硬度要高2~3个数量级;室温下合成的纳

米  $\text{TiO}_2$  陶瓷晶体能被弯曲,其塑性变形可高达 100%,并且具有与烧结陶瓷相同的韧性。这样,人们长期不断探求的陶瓷增韧,在纳米陶瓷晶体中获得了满意的解决。纳米固体为开发高强度、高韧性的结构材料开辟了一条有广阔前景的途径。纳米金属材料由于其特别低的熔点不仅可使低温条件下烧结制成合金产品成为现实,而且可望将一般不互溶的金属冶炼成合金,制成诸如质量轻、韧性好的超级钢等特种合金。那些通常需要在高温下烧结的材料,如  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{BN}$  等制成纳米材料后便可以在较低温度下烧结。一些因熔点不同、相变温度不同而难以烧结成复相材料的特殊组分,形成纳米微粒后其熔点下降、相变温度降低,可在低温下进行固相反应,因此可得到其烧结性能好的复相材料。以纳米微粒构成的块状海绵,是一种密度只有原物质 1/10 的轻烧结体,可制成过滤器、热交换器、化学成分探测器等多种用途的器件。

此外,纳米固体还显出高的比热容、高的热膨胀系数、高的电导率、高的扩散速率、高的磁化率和高的矫顽力、对电磁波均匀的强吸收性能、大的表面积和表面活性等。一些纳米材料还具有优异耐腐蚀性能,因而还在催化反应方面、传感器上、磁记录上、生物医学工程上可望得到较好的应用。例如,纳米微粒铂黑,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等在聚合物合成反应中作催化剂可以大大提高反应效率。把纳米微粒掺合到发动机液态或气体燃料中或掺合到火箭的固体燃料中(如掺合纳米微粒铝),则可提高其燃烧效率。利用纳米  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  等的载体温度效应引起电阻变化,可制成温度传感器。利用纳米  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  等的热电效应,可制成红外检测传感器。利用纳米  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$  等的半导体性质,可制成氧敏传感器等。磁性纳米微粒具有单磁畴结构、矫顽力很高的特性,其用作磁记录材料可大大提高信噪比,改善其音质图像质量,而具有对电磁波在较宽范围的强吸收特性使其成为优秀的隐身材料,可用于战略轰炸机、导弹等的反雷达。纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒用于定位病变治疗,也可减少副作用。

我国早在春秋战国到三国期间制成的“黑漆”古铜镜,其表面层就由一种纳米晶体  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$  构成优异的耐磨蚀层,使其成为我国古代青铜文化的杰出代表。但自觉的纳米研究始于 1986 年,开始主要是研制纳米微粒,从 1987 年开始纳米固体的研制。我国研制的形变率为 400% 的超塑性二氧化锆陶瓷,超过日本的相应指标。继美国、德国之后我国还开发了可保持清洁界面的真空制压设备。在用于吸收材料方面取得了突破性进展,并开始投入应用。在纳米电子学、纳米机械与工程学、纳米生物学等许多领域的应用也有了长足的进展。在 1990 年和 1991 年相继召开的全国第一、第二届纳米固体学术讨论会显示我国纳米固体研究工作正在迎头赶上。

### 6.7.2 快速凝固材料

自从 60 年代杜威兹首先采用液态金属急冷法获得非晶态的 Au-Si 合金以来,快速凝固技术的研究与应用取得了很大的进展。快速凝固材料的一系列优异性能如高的强度、硬度、耐磨性、韧性、抗氧化性、耐蚀性以及良好的电化学性和磁学性等已得到航天、航海、通讯、仪表、机械、化工等领域的普遍重视。用快速凝固方法除可产生非晶态外,还可使材料的显微组织特征发生如下一些变化。

#### 1. 增加溶质原子在基体中的固溶度极限

在快速凝固情况下,液固界面会高速推进,原子的长程扩散会被抑制,固液界面上的溶质原子来不及在溶液中扩散开来,也来不及在固相和液相间为了维持平衡分配系数而进行溶质的交换,而被正在凝固的固相所捕获,从而使溶质原子在固相中的固溶度极限明显增加,由此产生的附加固溶强化和时效的沉淀强化可以明显地提高材料的强度。例如,传统铝合金在  $100\sim 150^\circ\text{C}$  温度范围内使用时会出现由于第二相质点的粗化而引起强度的下降,因而这类合金多数以 Al-8Fe 为基,添加 Ce, Mo, Co, Zr 等元素,以获得大量稳定的中间相。快速凝固技术可以增加过渡族元素及稀土

元素的固溶度。由于这些元素的扩散速度慢,在快速凝固过程中产生的细小弥散的金属间化合物在高温时比较稳定,从而大大提高铝合金的高温强度。美国铝业公司和惠特尼公司用快速凝固方法生产的铝合金,在  $300^{\circ}\text{C}$  时的强度明显高于传统的高强度的钛合金。而  $\text{Ti}-2.0\text{RE}$  ( $\text{RE} = \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Sc}, \text{La}, \text{Dy}$  等)快速凝固合金由于扩展固溶度、不连续弥散使其延展性在没有明显损失下,其屈服强度可增加 50%,高温抗拉强度和蠕变抗力明显提高。快速凝固法生产的含铅铝合金可用于制造高性能的轴承,这是由于铅在固态铝中不溶,过饱和的铅冷却过程在铝基体上析出弥散细小的铅粒子可在轴承工作时起润滑作用而明显地提高轴承的寿命。快速凝固的铜合金可借助于合金元素固溶量的增加来降低铜的导热性和导电性;而用于冷却气体的涡轮机叶片的铜合金,为了保证良好的传热性,获得高的强度,则需添加固溶度较低的元素如  $\text{Zr}, \text{Cr}, \text{Mg}$  等,通过沉淀强化来实现。快速凝固的  $\text{Cu}-\text{Zr}$  合金,  $\text{Cu}-\text{Zr}-\text{Cr}$  合金由于在随后处理过程中弥散细小的  $\text{ZrO}_2$  的沉淀强化,在  $400\sim 650^{\circ}\text{C}$  稳定的温度范围内具有很高的强度、韧性和良好的热稳定性。

## 2. 使晶粒及第二相质点超细化

快速凝固明显细化了晶粒及第二相质点的尺寸,并显著地增加了组织的均匀性。这一特征与凝固过程中组织的生长过程有关。在缓慢冷却的情况下,有利于少数晶粒在高温下形成核,并随着冷却过程的进行其核会连续长大,从而导致材料组织的不均匀。材料在快速凝固的情况下具有很大的过冷度和高的液相界面推进速度,大的过冷度有利于形成高的成核率及低的核长大速度,其结果是使材料组织明显细化,且使其均匀性明显增加。因此,用快速凝固法往往使材料呈微晶状态,晶粒尺寸一般在  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。快速凝固可以细化第二相质点的特征在合金的沉淀强化作用中得到很好的体现。沉淀颗粒因其阻止了位错运动的作用而提高了材料的强度,但同时也使其韧性降低,这是由于材料位错的塞积在颗粒

附近产生了空洞而促使其材料断裂。但当颗粒尺寸小于 20nm 时,便不再产生空洞,而当颗粒尺寸大于 1nm 时便能阻止其位错运动,因此沉淀颗粒尺寸控制在 1~20nm 之间时,便既能提高强度,又能不降低其韧性。快速凝固材料通过热处理可以达到以上优点。例如,铝锂合金中的锂主要起提高强度和弹性模量的作用,并能降低其相对密度,向铝中添加 1% (质量分数)的锂,可使其相对密度降低 3%,强度和弹性模量可增加 6%。铝锂合金有这样高的比强度对航空工业有极大的吸引力。过去在铝锂合金应用中存在的最突出问题是韧性较差,因为粗大的沉淀相  $\text{Al}_3\text{Li}$  的共格析出能引起局部应力集中,随后在变形过程中会出现强烈的滑移带,从而在晶界处能产生很大的应力集中,导致材料的晶间断裂;其次还因为 Li 的偏析,平衡  $\delta(\text{AlLi})$  相往往在晶界处择优沉淀,使晶界出现贫溶质无沉淀带,加之杂质元素 P, S 在晶界的偏析,更加剧了晶界开裂的倾向。材料在快速凝固下,其晶粒细化,使变形时的滑移距离缩短,而使晶界处的应力集中减弱;另外,快速凝固法可消除锂的偏析,而增加了锂的固溶度,细化了沉淀相的尺寸,从而使铝锂合金的韧性明显提高。实践已经证明,快速凝固工艺方法生产含锂 1%~3% 的铝锂合金具有很高的强度、韧性和抗疲劳性能。若铝中添加硅可以增加合金的强度和耐磨性,可降低热膨胀系数,但当硅含量大于 15% 时,则因铸造铝硅合金中初晶硅的颗粒粗大而损坏了合金的性能。快速凝固铝硅合金可明显细化初晶硅的颗粒,从而提高了其耐磨性。这种合金已用在内燃机活塞和旋转压缩机的叶片上。在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中添加 Co, Zr, Cr, Ni 等元素,在快速凝固时可形成弥散分布的沉淀物而起到细化晶粒、消除杂质、改善抗疲劳性能及抗应力腐蚀性能的作用,可用于飞机制造工业。快速凝固的不锈钢材料,因产生的超细晶粒能促使  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  保护膜的形成,同时由于  $\text{SiO}_2$  由表层向基体内部生长,使得保护层与基体之间有较强的粘附作用,因而使其抗氧化性能及耐腐蚀性能提高;快速凝固的不锈钢材料另一特点

是细化第二相粒子,可增加其晶粒粗化的阻力,在快速凝固过程中形成的弥散细小析出相和 MnS 类的杂质钉扎在晶界上,可在高温下长久地保持晶粒的细化。在保护膜破裂之后,晶界还可以通过快速的加热过程将铬输送到合金表面,从而保证其具有高的抗氧化性能。含有一定铝的铁素体不锈钢材料由于塑性很差,很难用铸锻法生产,用快速凝固法则可使其形成稳定细小的沉淀相 Fe(Al, Zr)和 TiB<sub>2</sub>,能有效地阻碍其晶粒长大,从而提高了材料强度。快速凝固铁素体-奥氏体(70-30,25-75)双相不锈钢材料,由于其晶粒尺寸小于 10 $\mu$ m,因而在通常情况下还可获得超塑性。用快速凝固法生产的锡基轴承合金,由于明显细化了金属间化合物的尺寸,改善了其分布,从而明显提高了锡铅轴承合金的强度和韧性。

### 3. 细化偏析模式

快速凝固条件下,随着冷却速度的增加,显微结构由细小的枝晶结构向胞状结构及无特征晶粒发展,可明显减少其枝晶间距。在快速冷却情况下,显微结构以无特征晶粒为主,并存在很多位错和堆垛层错以及大角度晶界,但无偏析存在;在中等冷却速度下的晶粒存在线性位错排列和小胞状结构;而在较低的冷却速度下,则结构中有偏析存在。快速凝固情况下枝晶间距的缩小,将大大缩小后续均匀化处理的时间。例如,由于通常凝固过程中的偏析,使得工具钢的铸态组织中存在高脆性的共晶碳化物,即使锻造时采用很大的锻压比,其后续过程也经常会出现带状碳化物的偏析,而用快速凝固法则可消除粗大的碳化物,可使其枝晶尺寸明显减小。微细碳化物在基体中的均匀分布,可使工具钢一系列的性能如耐磨性、韧性、切削加工性和热加工性明显提高,而且对于发展新型的工具材料具有一定的作用。利用快速凝固技术可适当提高钢中碳及碳化物形成元素的量,可适当节约贵重金属含量,而且不降低其性能。例如 70 年代在钴资源严重不足的时候,美国坩埚公司就生产了两种无钴的高性能高速钢。为了使钛合金具有极高的强度和韧性,通常需要加入 Ni, Cu, W, Fe 等元素,但它们都是一些由

共析体形成元素,快速凝固法可明显减少这些元素在铸态中的偏析。

#### 4. 形成非平衡相

在快速凝固情况下,由于高的过冷速度,经常出现很多亚稳相。虽然,从亥姆霍兹自由能的角度考虑这有利于平衡相的形成,但是高的过冷度会有利于亚稳相的成核,而不利于稳定相的成核。因此在快速凝固的铁基合金中常发现  $\epsilon$  相;有些钢在淬火时形成马氏体,但如果以极快的溅射急冷会形成  $\delta$  铁素体和奥氏体。亚稳相的形成使材料获得传统合金所达不到的许多性能。如快速凝固的马氏体时效钢(含 18%Ni)具有极高的强度和韧性。

对于只要求表面具有高的硬度、耐磨性、耐蚀性的材料,则只需对表面层进行快速凝固处理即可。用激光、电子束表面熔化处理,可获得厚度约为  $25\mu\text{m}$  快速凝固的表面层组织,这已在铸铁、不锈钢、钛、工具钢、特殊钢、铜合金等材料中得到应用;向金属表面的交互作用区域或熔化区有控制地添加预合金的粉末或丝材,通过激光及电子束表面合金化,可得到快速凝固的高性能表面合金化层,厚度为  $1\sim 2\ 000\mu\text{m}$ ,已在钛、钛合金、铸铁、钢、不锈钢、铝及其他优质合金中得到应用。激光表面涂复是在金属基体表面层不熔化和在表面层不形成合金化层的情况下使涂层与基体之间形成冶金结合,这是它与上述合金化处理的不同点,但两者的共性是都用快速凝固法。表面涂复多采用粉末状的自溶性合金和化合物粉末。采用涂复处理可大大提高材料的表面层硬度和耐磨性,较多应用在铝合金、工具钢、不锈钢等材料上。涂复材料多采用  $\text{TiC}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等化合物。此外,通过激光表面沉积也可达到表面快速凝固强化处理的目的,在用化学气相沉积等方法处理过程中采用激光或电子束激发表面层的沉积物和加热工件,可以明显地改善沉积处理的效果。

#### 6.7.3 单晶合金

从结晶组织来看,合金开发正向着两个方向发展,一是使晶粒

微细化;另一是使晶粒巨大化。快速凝固材料是使晶粒及第二相质点超细化,而单晶合金则是使晶粒巨大化的结果。半导体硅、砷化镓单晶是大家早已比较熟悉的单晶材料。这里,我们重点介绍超耐热单晶合金。

喷气发动机、燃气轮机等所用的材料,要在高温下经受巨大的离心力,因此,首先要求其抗蠕变强度大,其次要求耐热疲劳强度大,而这些特性都因为材料本身存在着晶粒界面而受到影响。显然单晶合金没有晶粒界面,因而超耐热合金便以单晶合金为努力的方向。但是由于制造技术上的困难,单晶合金进入实用阶段还只是近十来年的事。从多晶合金到单晶合金,其间经历一个柱状晶合金的中间阶段。柱状晶合金晶粒界面极少,接近于单晶,在70年代开发完毕并投入实用,主要用于飞机制造业。1982年波音767等最新式飞机开始采用耐热单晶合金,此后,单晶合金才慢慢比较普遍地为一般涡轮机所采用。

传统用于制备半导体单晶的旋转拉拔法不能直接应用于单晶合金的制备。单晶合金的制备原理,如图6-5所示。所用的铸模是用熔模法制作的陶瓷铸模。

熔融合金是在铸模被加热到比合金熔点还高的温度以后铸入铸模的。就象图示那样,在铸模下部的铸模板连接处,有一些柱状晶合金晶粒向上生长。在铸模进行冷却的过程,有一支柱状晶合金晶粒会通过处于铸模中部颈部的选择器向上部生长,并在铸模上部逐步发展成为单晶。关键的问题是尽可能快地保持固液界面的热梯度,并慢慢地使合金熔体凝固。同时必须使铸

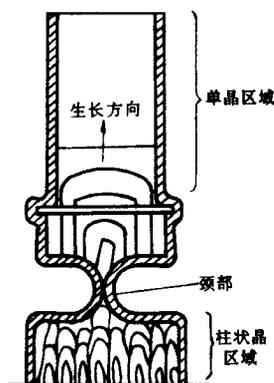


图6-5 单晶合金制备原理示意图

模和熔融合金保持洁净,否则,会由混入的杂质引起其多晶化。

单晶合金主要用作耐热部件,因此,最好是采用本身就是耐热的合金,如镍基合金等。多晶镍基合金、甚至柱状晶镍基合金,为了强化晶粒界面,往往需要添加 C, Nb, B, Zr 等合金元素,但这些元素的添加又会降低合金的熔点,影响其耐热性。单晶合金没有晶粒界面,也就没有必要添加这类的元素,所以合金的熔点不会因此而下降,并能提高合金的耐热温度,从而可提高发动机的推力并能节省燃料。据报道,同类型的镍基合金形成单晶合金材料后,其蠕变强度、疲劳强度和多晶合金相比,可提高 8 倍,耐氧化腐蚀性能可提高 3 倍。

#### 6.7.4 高强耐热低合金

决定合金热强度性质的基本因素是金属内部原子键的引力和组织因素。组织因素主要指金相组织、晶粒度、晶界状态、强化相形状和分布及弥散程度、嵌镶块结构以及包括晶格畸变、空位、位错等的微观缺陷。高强度耐热低合金是指添加元素数量小而热强度大的新一类合金。添加微量而有效的元素制成的合金则称为微合金。而以前开发的高强合金往往是添加大量添加元素而制成的高合金。少量或微量添加元素有效地强化合金的机理可以归纳如下。

##### 1. 固溶强化

固溶强化与固溶体原子键引力的的大小、晶格畸变的程度、固溶体再结晶温度的高低、扩散激活能的值及固溶体的稳定性等因素有关。一般认为,当加入合金元素的原子外层成键电子数比基体多时,原子键的引力增加,可强化固溶体,反之则降低。例如, Cr 原子外层电子结构是  $3d^54s^1$ , 有 6 个未成对电子,因此 Cr 对于只有 4 个未成对电子的铁基 ( $3d^64s^2$ ) 合金  $\alpha$  固溶体原子键的引力有提高的作用,同样, W ( $5d^46s^2$ ), Mo ( $4d^55s^1$ ), Nb ( $4d^45s^1$ ), Mn ( $3d^54s^2$ ) 也有类似的作用。添加元素的原子半径与基体的原子半径不同,也会引起晶格点阵畸变,其原子半径相差越大,引起晶格

畸变的程度也越大。在这些添加元素中, Nb(0.143nm)与 Fe(0.126nm)原子半径的差为最大, Nb增加铁 $\alpha$ 固溶体晶格畸变作用也最强。W, Mo, Nb能有效地阻碍铁合金再结晶过程的进行, V在700℃以下能延缓 $\alpha$ 固溶体的再结晶过程进行。铁基合金中加入Cr, Mo, W, Nb等合金元素时可提高激活能值,使 $\alpha$ 固溶体的扩散过程显著降低, W, Mo同时还可阻止碳化物相的积聚,这些对保持固溶体的稳定化都是有利的。综上分析,在低合金钢中加入Cr, Mo, W, Nb等合金元素可显著提高 $\alpha$ 固溶体的热强度。

## 2. 碳化物相沉淀强化

从 $\alpha$ 固溶体中沉析出热力学稳定的碳化物相是低合金耐热钢高温强化的另一重要机理。从位错观点考虑,第二相沉淀于位错上能锁固其攀移。因此,这种强化方法比只能阻止位错滑移而不能阻止攀移的固溶强化更为有效。

碳化物相对钢热强度的影响主要取决于碳化物相的类型、碳化物颗粒粒度和弥散程度、碳化物析出数量、碳化物形状和分布及其在高温长期应力作用下的稳定性。研究表明,对低合金耐热钢在高温强化最有效的碳化物相是体心立方晶系的碳化物,如 $V_4C_3$ , NbC, TiC等。碳化物呈细小均匀弥散分布能最有效地阻止位错运动,从而使低合金具有最高的热强度。同时, $V_4C_3$ 球状比片状能更有效地强化基体。碳化物在晶界的积聚削弱晶界强度,造成晶界裂纹,从而降低低合金的热强度并能导致脆性破坏。钢中加入V, Nb, Ti等元素所形成的相应碳化物在高温下都比较稳定,且不易积聚。

## 3. 晶界强化

晶界是多晶材料的薄弱环节,晶界发生粘滞性流动和移动可以增加合金的蠕变变形、晶界存在的大量缺陷与空穴等,并优先沿晶界扩散、脆性的晶界断裂等等。这都说明强化晶界对于低合金热强度材料的重要意义。

微量元素吸附在晶界附近可以造成局部合金化,对于强化晶

界起着极为重要的作用。元素 B 能首先偏集于晶界上而使晶界区域的晶格缺位和空穴减少,使晶界表面能降低;B 还能减缓合金元素沿晶界的扩散过程,使沿晶界的析出物减少,可以改善晶界状态、延迟晶界裂纹的形成和发展;B 还有利于碳化物相的稳定。

低合金高强耐热钢有合金元素含量少、价格便宜、具有优良的工艺性能和物理性能等优点,为其他类型耐热钢所不及,因而在锅炉、汽轮机和燃气轮机制造、化工、石油、核动力等部门获得广泛的应用。我国在长期处于高温高压条件下工作的锅炉管子钢(制作锅炉过热器、蒸气导管等)、长期在高温下承受扭矩与弯曲力矩作用的转子用钢(制作主轴、叶轮、叶片等)、承受热疲劳的铸件用钢(制作汽轮机气缸、蒸气室、阀门等)、承受拉、扭、振动等复杂应力和腐蚀的叶片用钢(汽轮机、燃气轮机重要部件之一)以及一些尖端技术特殊用途的高强耐热低合金钢的研究和生产方面都取得了重大成就。

有色金属高强低合金的强化原理大同小异。采用 Cr, Mn, Zr 等作为铝的添加元素,可形成微细的金属间化合物,控制热处理过程的晶粒生长,有助于形成强力的低合金。铝铜合金中添加微量 Zr 作为微合金,可大有助于晶粒的微细化。B 和 Zr 作为镍合金的微量添加元素效果很好,有助于微合金的机械性能,特别是蠕变性能和强度的提高。

#### 6.7.5 离子注入法制备新材料

离子注入法广泛用于材料表面改性,并取得了很大的成就。主要有以下一些作用。

##### 1. 提高材料的耐磨性

为了提高金属材料的耐磨性,通常注入氮离子。例如氮离子注入到体心立方结构的铁合金表面,一方面是形成高密度的共格产物  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ,引起 Fe-N 系的极化强化,另一方面是 N 作为间隙原子,在磨损期间产生牵制位错的作用,阻碍位错运动,使之产生硬表层。此外,在磨损过程中产生高温和应力的条件下,注入的

氮离子可向内部迁移,离子注入深度虽只有  $0.1\mu\text{m}$ ,而硬表面却可达几微米。正是这样一些机制,可使铁合金耐磨性能提高。氮离子注入的 Ti-6Al-4V 合金其耐磨性可提高 1 000 倍,用于制作人造关节等。但是,在这种情况下耐磨性的提高不是注入 N 离子产生的直接影响,而是通过离子注入改变其磨损过程而获得的。铬合金注入氮离子则是因基体晶格膨胀(例如形成  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,体积增加 25%),导致体积增加而有效地封闭注入区的固有裂纹,从而提高表面对负荷的承受能力。已知离子注入对于钢、硬质合金、钛合金、铬、铝等都能有效地提高其耐磨性,但强化面心立方晶格的材料有困难,一般认为是由于面心立方晶格具有较多滑移系的缘故。

离子注入也能提高陶瓷材料的摩擦磨蚀性能。陶瓷之类脆性固体材料的磨损通常与表面裂纹有关,材料表面注入离子防止了单晶亚表面裂纹向自由表面的传播或抑制多晶由晶界裂纹引起的磨损。离子注入在陶瓷表面生成非晶层,产生表面压应力,而且非晶相的变形具有粘滞性流动,这两种作用都有利于其耐磨性能的提高。例如,镍离子注入的  $\text{TiB}_2$ ,铬离子注入的  $\text{SiC}$  耐磨性都有显著提高;铝和氧离子注入的单晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,摩擦系数还能显著降低,这也是其具有高耐磨性的原因之一。

## 2. 提高力学性能

注入陶瓷的离子由于形成亚稳态的置换固溶体或间隙固溶体而产生固溶强化,由于注入缺陷处而能引起缺陷强化,或由于阻碍位错运动而能引起硬化,还由于注入离子可以消除表面裂纹或减小裂纹的严重程度,或者在表面产生压应力层,从而可以提高材料的力学性能。例如,镍离子注入的  $\text{TiB}_2$ ,其硬度增加 70% ~ 110%;氮离子注入的  $\text{TiAl}$ ,其硬度增加 200% ~ 300%;离子注入的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其压痕断裂韧性增加了 15% ~ 100%;离子注入  $\text{SiC}$ ,其压痕断裂韧性增加了 32%,并在高剂量时又增加了 20% ~ 28%。

## 3. 提高耐蚀性

离子注入对金属材料耐蚀性有重要影响。例如,在铝或不锈

钢中注入 He、在 Cu 中注入 B、He、Ne、Al、Cr 等离子,金属材料的耐大气腐蚀性能明显提高。离子注入对金属在水溶液中耐腐蚀性能的影响,在工程上具有更实际的意义。例如硅离子注入 Al 中可使在通气的  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$  溶液中点蚀电位增大  $450\text{mV}$ ,即使点蚀抗力明显增加;Cr, B, N 等离子注入 Fe 中,可降低其在酸中或酸性氯化物介质中的腐蚀速率;Pd 离子注入 Ti 中,使其在沸腾的  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀速率减小 1 000 倍。注入 Pd 的 Ti 具有高耐蚀性,在阳极 Ti 和阴极 Pd 之间的伽伐尼效应,它把混合电位推移到 Ti 的钝化电位区域。

离子注入可以增加有机聚合物抗蚀剂在氧等离子体中干刻的耐蚀性,这种钝化作用成为高分辨率、干显影、底板色调平板印刷系统的基础。例如,在 Si 基板上涂上  $800\text{nm}$  有机玻璃膜,经镓离子的注入,刻蚀速率可减小 10 倍。

#### 4. 提高抗氧化性

离子注入对金属热氧化有很大影响,能把某些纯金属氧化物厚度减小 10 倍,并能提高某些高温合金的长期抗氧化能力。离子注入减小金属氧化速率的原因有:(a)影响薄氧化层中的空间电荷分布;(b)产生具有较缓慢的离子扩散速率的结晶相;(c)减少氧化物中短路—扩散路径的密度;(d)阻止氧化物破裂,如减小应力引起的氧化或提高氧化物的机械强度。如硅离子注入 Fe 中,在 Fe 的氧化物中形成  $\text{SiO}_2$  沉淀物,极大地减小了铁离子通过这些氧化物的扩散系数,从而提高其抗氧化性,在  $600^\circ\text{C}$  下的氧化速率常数减小了 2 500 倍,在氧化 1 000min 后氧化皮厚度只有未处理纯铁试样氧化 1min 后的氧化皮那么厚,即抗氧化性提高 1 000 倍。离子注入的 Ni, Cu, Cr 氧化后,表面形成阳离子扩散氧化物,可减小氧化速率的 2~5 倍;离子注入的 Ti 和 Zr 氧化后,表面形成阴离子扩散氧化物,注入的物理作用大不如前者,但 5 种金属注入元素的化学作用都是重要的,可使氧化物厚度减小 5 倍。

离子注入也可以提高有机聚合物的抗氧化性,但目前对其机

理尚不清楚。例如,氟离子注入的聚乙烯薄膜因提高了抗氧化性,在空气中暴露一年多的时间里,注入区域的电导性基本不变。

#### 5. 提高导电性和改进光学性能

一般地说,聚合物的导电性极差,但用离子注入方法可以极大地提高其导电性。例如,注入氮离子在高剂量范围可使聚丁二烯结构发生重大变化,电导率惊人地增加,可达  $10^{-3}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  [半导体的电导率为  $10^{-9} \sim 10^3(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ]。Ar, Cu, Zn 离子注入聚酰亚胺薄膜,也可使其显出导电性。离子注入聚苯硫醚,电导率可提高 14 个数量级。有机聚合物离子注入后电导率提高与某些化学键开裂和部分发生碳化有关。

离子注入也使一些材料的光学性能发生变化。例如当氮离子注入剂量达到特定量时,聚丁二烯薄膜在可见光范围内的吸收谱完全消失,呈透明状态。离子注入的无机绝缘体则主要是改变其折射率,据此,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$  或  $\text{LiTaO}_3$  等材料都可以通过离子注入而成为波导材料,由于其波导特性取决于注入元素的能量和剂量,通过元素的能量和剂量可以有效地加以控制,所以这种制造波导材料的方法很有吸引力。

#### 6.7.6 在太空中制备材料

在太空中制备材料,是由于它可提供地球上所得不到的种种特殊环境条件。

首先是无重力。在地球上制造合金,由于重力的作用,重的金属会下沉,轻的则上浮,这样便导致诸如偏析、分离等缺陷的产生;在无重力(严格地说是微重力)的太空环境中则可以制得没有这些缺陷的均匀合金。在地球上那种因热而引起金属熔体产生的密度差、粘度差和对流等现象,在太空中也不会发生。

其次是高真空。在地球上,在熔解活性金属和高熔点金属时,坩埚材料和周围的空气一直是一种很难解决的问题。而在太空中,熔体能够浮起,无需使用坩埚,既不必担心坩埚材料问题,也不必担心杂质由坩埚或空气由大气中的混入问题。高真空使得活

性再大、熔点再高的金属也容易熔解。

期望在太空中发展的新材料有从合金到无机材料。例如一些在地球上很难制造的超导合金、超塑性合金、电磁合金等高级合金,在太空中制造则容易得多。太空中制作有固溶间隙的合金,质量很均匀,例如 Al-In 合金,其均匀合金只有在太空中才能制作。地球上制造的玻璃纤维、碳纤维、陶瓷纤维等因有许多缺陷,实际强度还不到理论值的几分之一,在太空中则可以得到接近理论强度的超纤维,是可用作光导纤维、激光玻璃等优质产品。半导体 GaAs 因富有活性,坩埚材料的困扰使得其优质单晶的制造一直有困难,而在太空中可以制得完整单晶。

## 6.8 工程塑料

工程塑料由 50 年代末到 60 年代初逐渐兴起,到了 70 年代有了较大的发展。现在除了产量较大的 ABS 塑料、聚酰胺、缩醛、聚碳酸酯等以外,陆续出现一些性能优异的新品种,一些既耐温度又能压注成型或挤压成型的工程塑料已广泛用于工业、国防等部门。现在不仅有一些可长期耐 100℃ 温度、机械性能和电性能良好、具有水解稳定性和耐化学药品性的工程塑料,还有一些可长期耐 130℃ 以上、较易加工或价格较低的工程塑料。

### 6.8.1 ABS 塑料

ABS 塑料全称为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料,是在聚苯乙烯树脂改性的基础上,在 40 年代发展起来的三元共聚物,属生产量大、发展快的工程塑料之一。它兼有三种组成的协同性能:丙烯腈使聚合物耐化学腐蚀,具有一定的表面硬度;丁二烯使聚合物具有韧性;苯乙烯使聚合物具有刚性和良好的加工流动性。总之,ABS 塑料具有耐热、表面硬度高、尺寸稳定、耐化学性、电性能良好、易于成型和机械加工等特点,其表面还可以镀 Cr。改变 ABS 塑料中三种组分之间的比例,可以使它具有稍微不同的性能,以适应各种特殊之用。

鉴于 ABS 塑料综合性能良好,其应用相当广泛。机械工业中用以制造齿轮、叶轮、泵、轴承、把手等。经过表面金属化处理过的 ABS 塑料,常用作金属的代用品,制造铭牌、装饰件等。化工、石油和天然气工业广泛使用 ABS 塑料管材、片材或制件等。汽车工业用 ABS 制造挡泥板、扶手、热空气调节导管、加热器等,甚至用两层 ABS 板中间夹一层泡沫塑料的夹层塑料板制成小汽车的车身。此外,电视机、洗衣机、收录机、冰箱等的外壳、水表壳、纺织器材、电气零件、邮箱、食品包装容器、家具等也用 ABS 材料制作。ABS 塑料还是新型的建筑材料。

### 6.8.2 聚酰胺

聚酰胺(PA)是主链上含有许多重复酰胺基团的一大类聚合物,又称尼龙。

聚酰胺问世以后首先用于合成纤维工业,其后才用于塑料制品。由于它具有优异的物理、机械性能,应用效果良好,一度被称为划时代的工程塑料。它既是最先发现的能承受载荷的热塑性塑料,也是目前机械工业中应用较广泛的一种工程塑料。它的种类繁多,主要是二元胺与二元酸缩聚物,其中聚酰胺-1010 为我国独创,是以蓖麻油为原料,提取癸二酸和癸二胺再缩合而成,已广泛用作机械零件,也收到了很大的经济效益。

与一般塑料相比,聚酰胺具有耐磨、强韧、质轻、耐药品、耐热、耐寒、易成型、自润滑、无毒、易染色等优异性能,与合适的添加剂混合后,能耐光、耐氧化和抗水解等,广泛地使用在工业上制造各种机械、化工和电气零件,如轴承、齿轮、滚子、滑轮、泵叶轮、风扇叶片、高压密封圈、垫片、衬套、绳索、传动皮带、电器线圈、电缆和家用电器等,并且不断在扩大其应用范围。

### 6.8.3 聚碳酸酯

聚碳酸酯(PC)是分子链中含有碳酸酯的一类聚合物的总称。50 年代首先由德国拜耳公司生产。它有两种基本的制备方法:光气法由双酚 A 钠盐与光气反应而制得;酯交换法由双酚 A 与碳酸

二苯酯进行酯交换而制得。

聚碳酸酯是一种新型热塑性塑料,其透明度可达 90%,被誉为透明金属,刚硬而有韧性,具有高抗冲击性、高尺寸稳定性、宽使用温度范围和良好的电绝缘性能、耐热性、无毒性、可注射成型或挤出成型,是性能优良的工程塑料。但它的制品耐开裂和耐药品性较差,高温易水解,与其他树脂相容性差,无自润滑性,尤其不适于生产有金属嵌件的制品。聚碳酸酯主要用于耐冲击、高强度零部件、电动工具外壳、收录机、电话机、电视机、继电器等的零部件、印刷电路插座、高频头、接插元件等。与聚烯烃共混后适于制作安全帽、纬纺管、餐具、电气零件和着色板材、管材等。聚碳酸酯与 ABS 塑料共混可制安全帽、泵叶轮、汽车部件、电气仪表零件、框架、壳体等。玻璃纤维增强的聚碳酸酯具有类似金属的特性,可代替铜、锌、铝等压铸件。

#### 6.8.4 聚甲醛

聚甲醛(POM)是一种没有侧链、高密度、高结晶性的线型聚合物,是 60 年代问世的热塑性工程塑料。根据其分子链中化学结构的不同可分为均聚甲醛和共聚甲醛两种。前者先由甲醛水溶液加酸缩合聚合成聚合度 100 以上的  $\alpha$ -聚甲醛,再加热分解成甲醛气体,经精制,脱水后通到含少量引发剂的干燥溶剂中搅拌聚合而得。为使均聚甲醛热稳定性好,可用乙酸酐在乙酸钠催化剂存在下,在 150℃ 左右和其两端的半缩醛端基( $-\text{OCH}_2\text{OH}$ )酯化,进行封端基处理。共聚甲醛由三聚甲醛和二氧五环或环氧乙烷共聚而制得。两者的重要区别是:均聚甲醛的密度、结晶度、熔点都较高,但热稳定性较差,加工温度范围窄,对酸碱稳定性略低;而共聚甲醛的密度、结晶度、熔点、强度都较低,但热稳定性好,不易分解,加工温度范围宽,对酸碱的稳定性较好。

聚甲醛可以代替各种有色金属和合金,可作为汽车零部件、管件、阀及其配件、油田用管线系统及各种机械结构部件、农用药械和喷灌设备部件、汽车轴承、塑料手表中除发条和摆以外的其余零

件、自来水和煤气工业的管件、各种结构的泵、各种拉链等。聚甲醛添加聚四氟乙烯后适合制造轴承、滑动摩擦件。聚甲醛添加玻璃纤维后刚性高、蠕变低、尺寸稳定性好、耐摩仅次于聚酰胺。含油聚甲醛摩擦系数低、耐摩耗,其适合作齿轮、轴套、滑块等摩擦部件。

### 6.8.5 聚砜

聚砜(PSF)出现于 60 年代,是主链中含有砜基和芳核的聚合物。它是一种软化温度很高、韧而坚硬的无定形热塑性工程塑料,强度高而蠕变低,耐热性接近热固性塑料,兼有良好的尺寸稳定性、抗氧化性、耐辐射性、耐寒性、自熄性和电绝缘性,耐冲击强度高,能耐无机酸、碱、盐、洗涤剂溶液、脂肪烃、醇类,但不耐极性溶剂和沸水。聚砜加工性能比较差。

聚砜可用于制造各种精密小型电子连接器及各种仪器制件、各种电器设备和零件等,因其透明性很高且尺寸稳定性好,也可用作照明灯配件。玻璃纤维增强的聚砜用于代替金属制造汽车上的某些结构件,可以减轻车重、提高速度、增加负载量。

#### 1. 改性聚砜

改性聚砜是聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、ABS 塑料的共混物,具有加工简便、耐溶剂性好等优点,但耐热性不如聚砜。它广泛用于电视机部件、连接器、电位器、继电器、开关、以及泵、阀、接口、搅拌机、混合机的零件和汽车零配件等。

#### 2. 聚芳砜

聚芳砜(PPSU)是 1970 年由美国首先生产的新型耐热工程塑料,由双芳环磺酰氯和芳烃缩聚而成。它能在 260℃ 下长期使用,可在 310℃ 下短期使用,在尖端技术宇宙飞船、人造卫星、飞机和导弹等方面的应用受到重视,也在电子工业、仪表工业做各种精密小型零件等。聚芳砜在加入聚四氟乙烯和石墨等填料后,可用于制作高温下应用的轴承、齿轮等。

#### 3. 聚醚砜

1968年首先由美国生产出来的一种热塑性工程塑料Arylon(商品名)是聚醚砜。这是一种综合了高热变形温度、高冲击强度、加工方便等性能的新型材料,可用于人造卫星和飞机的电池瓶、食品分装设备零件、机器壳体、安全帽、接插头、汽车零件、镀金属零件等的制造。

#### 4. 聚苯醚

热塑性工程塑料聚苯醚(PPO)出现于1965年,是2,6-二甲基苯酚的聚合物,全称为聚二甲基苯醚,具有很宽的使用温度(-170~190℃),可在120℃以下长期使用。聚苯醚在高温下尺寸稳定性好,且耐水解。聚苯醚硬而韧,其刚硬度比聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯高,而蠕变性则比这三种材料小。聚苯醚具有很高的机械强度,且在温度上升时机械强度仅缓慢下降,在149℃以上仍有良好的强度和刚度,所以适于制作螺钉和机械工业上所用的其他连接件等。聚苯醚耐酸、耐碱和耐沸水蒸馏,所以适于制作热水管道、化工管道、阀门、泵的叶轮、叶片以及代替不锈钢制作各种化工设备等,但不耐酮类、芳香烃和氯代烃类等溶剂。由于聚苯醚电气性能优良,可以作为电机电极、绕线芯子、转子、机壳等零件和军工应用的雷达导波管等。聚苯醚具有自熄性和无毒性则使它多用于医疗器械等。但聚苯醚熔融后流动性较差、加工困难、制品易于开裂、且价格较贵,所以发展不快。

#### 5. 聚苯硫醚

聚苯硫醚(PPS)是硫化钠与二氯苯在强极性溶剂六甲基磷酸胺中在220~225℃下缩聚而成。聚苯硫醚由于有一个由重复出现的对位取代苯环和硫原子组成的对称刚性链,因而具有高熔点,高弯曲强度、耐热、难燃烧、耐化学药品的侵蚀、电性能优良等特性,可代替金属材料作机械、汽车、照相机部件等,例如轴承、衬套、密封圈、压盖、叶轮、转子、滚动轴承保持架、机械密封等。聚苯硫醚可制作小型精密电气、电子制品等,例如绝缘插头、插座、开关、接线架、各种电热设备的衬垫、底板等。聚苯硫醚还可用于化学泵

及运输燃料油用的组件等。

## 6. 氯化聚醚

氯化聚醚(PENTON)全称 3,3-双(氯甲基)丁氧环,是具有氯甲基侧链的线型聚醚,以其独特的耐化学腐蚀性而著称(仅次于聚四氟乙烯),且价格较低,容易加工,具有一定的耐热性,可在 120℃ 下长期使用。氯化聚醚又具有良好的机械性能和介电性能、制件尺寸稳定性好、透气、内应力小、模塑收缩率小等,是综合性能较好的新型热塑性工程塑料。氯化聚醚在分子结构上对称性好、分子柔顺、结晶性好、主链醚键稳定,又有对称性氯原子的保护,是它具有优异耐腐蚀特性的原因。因此,它适于作泵、阀门、设备衬里用于化工等,也作耐磨、减摩结构件或高温油介质中使用的电绝缘材料,还可用作低负荷和小模数的精密齿轮、涡轮、涡轮杆、轴瓦、轴承保护架、手术用医疗器械、海底电缆及深井电机绝缘绕组等。

## 7. 聚芳酯

聚芳酯又称 U 聚合物,70 年代由日本的 Unitika 公司首先生产,属热塑性工程塑料,具有优良耐热性、阻燃性、良好的透明性、耐溶剂性及介电性等。

### 6.8.6 聚酯

聚酯是主链上含有酯键的聚合物的总称,由二元醇或多元醇与二元酸或多元酸缩合而成,也可由同一分子内兼含羟基和羧基的物质制得。

#### 1. 聚对苯二甲酸乙二醇酯

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是对苯二甲酸与乙二醇的缩合产物,大量应用于纤维和薄膜。它是热塑性塑料中硬度最高的一个品种,具有热稳定性和耐磨性好,刚性和耐蠕变性能优于多种工程塑料,其吸水性很低,线膨胀系数小,尺寸稳定性很高,可用作轴承、链条、齿轮、凸轮、垫片及摩擦零件等。

#### 2. 聚对苯二甲酸丁二醇酯

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)是对苯二甲酸与丁二醇的缩聚

产物,是70年代发展起来的一种具有优良综合性能的新型热塑性工程塑料,也是目前发展比较快的一种工程塑料。聚对苯二甲酸丁二醇酯其特点是热变形温度高、吸湿性低,甚至在热水中也能保持优良稳定的电性能、其成型性优良、摩擦系数低、摩擦很小、韧性大、耐疲劳性好,因此可以在140℃下作结构材料长期使用。聚对苯二甲酸丁二醇酯主要用于机械零件,也在家用电器等方面得到越来越多的使用。

### 3. 不饱和聚酯

不饱和聚酯由饱和或不饱和的二元醇与饱和或不饱和的二元酸(或酸酐)缩合而成,在分子主链中同时含有酯键和不饱和双键,因此,具有典型的酯键和不饱和双键的特性。它是热固性工程塑料,坚硬、不溶与不熔。它的玻璃纤维增强制品俗称玻璃钢,这是双酚A型不饱和聚酯的主要用途,用于电镀、造纸及石油化工设备等,如贮槽、管道、烟道、滤板、吸音塔、洗涤塔等,也可用于耐湿结构制品。间苯二甲酸型不饱和聚酯因其良好的耐腐蚀性而适于作各种耐腐蚀设备。

### 6.8.7 含氟塑料

含氟塑料是指脂肪烃主链上的氢原子部分或全部为氟原子取代的聚合物。含氟塑料其共性是化学稳定性和热稳定性极好、介电性能好、摩擦系数低、有非粘着性,因而广泛用于宇航、航空、原子能、电子、电力、机械、化工、建筑、轻纺、食品等部门。

#### 1. 聚四氟乙烯

聚四氟乙烯(PTFE, F4)是四氟乙烯的均聚物,出现于1945年。它具有卓越的耐化学腐蚀性,并具有耐热、耐寒特性,可长期在-200~250℃温度范围内使用,还有很好的电性能,具有塑料王之称。聚四氟乙烯可制作电绝缘元件、耐腐蚀制品等。此外,聚四氟乙烯的摩擦系数低,是制作无油润滑活塞环、密封环、轴承等的理想材料,其主要缺点是成型加工困难。

#### 2. 聚全氟代乙丙烯

聚全氟代乙丙烯(FEP, F46)是四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,通常F4占83%,F6占17%。聚全氟代乙丙烯是为克服F4成型加工困难而发展的一种含氟塑料,可用一般热塑性塑料的加工方法成型。聚全氟代乙丙烯除使用温度范围(-250~200℃)低于聚四氟乙烯外,其他都保持了聚四氟乙烯的优良性能,应用也类似于聚四氟乙烯。

### 3. 聚三氟氯乙烯

聚三氟氯乙烯(PCTFE, F3)是由三氟氯乙烯聚合而得。聚三氟氯乙烯不受大部分化学药剂侵蚀,其机械强度大、有回弹性、耐磨损、电绝缘性好、热膨胀系数低、低温性能好,主要用作化工设备的透明视镜、管阀件、印刷电路板、电线包皮、液态氧和液态氢设备配件、自动润滑齿轮、轴承、滑动环等。

### 4. 聚偏氟乙烯

聚偏氟乙烯(PVDF, PVF2)是偏氟乙烯的均聚物。聚偏氟乙烯强度比聚四氟乙烯好,介电常数比聚四氟乙烯大,又具耐光、耐气候老化和韧性特别好的特性,是60年代发展起来的热塑性工程塑料,是唯一能制造硬质输液管道的含氟塑料,还可用于防腐、耐候、电绝缘等领域。

### 5. 聚氟乙烯

聚氟乙烯(PVF)是氟乙烯的均聚物,以其独特的耐候性著称。聚氟乙烯还具有耐挠曲性好、机械强度较高、介电常数在含氟塑料中最大等优点,在电子、仪表、化工、石油、机械、食品、轻工、纺织、建材等部门得到了广泛应用。

### 6. 乙烯-四氟乙烯共聚物

乙烯-四氟乙烯共聚物(E-TFE, F40)是四氟乙烯与乙烯以1:1共聚而成,是一种耐高温的氟塑料,可在240℃以下使用。乙烯-四氟乙烯共聚物具有耐热、耐磨、耐化学性、冲击强度大、电绝缘性能好等优点,用作泵和齿轮的元件、汽车部件、密封填料压盖、耐腐蚀化工设备等。

### 7. 乙烯-三氟氯乙烯共聚物

乙烯-三氟氯乙烯共聚物(E-CTFE, F30)是乙烯与三氟氯乙烯以6:4或4:6比例共聚而成,是一种具有优良机械性能和成型性能的氟塑料,用于有耐腐蚀要求的机械器具、化工设备、阀、管道,计算机和飞机上使用的电绝缘材料等。

### 8. 四氟乙烯-偏氟乙烯共聚物

四氟乙烯-偏氟乙烯共聚物(F24),其最大特点是耐润滑油性能好和极好的机械物理性能,用于耐油抗腐及高介电领域。

### 9. 三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物

三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物(F23),具有含氟塑料的共性,其制品无色透明、韧性好,可用作电工绝缘材料、耐腐蚀材料和光学透明材料。

我国高性能的工程塑料在“七五”期间取得若干具有世界水平的成果。聚芳醚酮等品种在轴承、氢压机、制冷机上的应用,性能及寿命均超过了苏、美、法等国的原机部件;聚芳醚砜的研制也达世界水平;聚烯烃工程塑料已开发多种供汽车、家电专用的材料,其性能达到国外同类产品水平。

## 6.9 复合材料

近年来,复合材料发展非常迅速。它是一种多相材料,是由有机聚合物、无机非金属和金属等材料复合而成。中国科学院院士郭景坤则称之为多相复合材料。多相复合材料不仅能保持其原有组分的部分特性,而且还具有原有组分所不具有的性能,如它可以通过选择设计,使原有组分的性能互相补充,产生所谓的复合效应,形成具有新的优异性能的材料。多相复合材料可分两大类,一类是结构复合材料,另一类是功能复合材料,后者不属于本章内容,但为叙述方便,在此一并介绍。结构复合材料一般以所用的不同基体材料分为树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料、碳-碳复合材料、水泥基复合材料等等。复合材料用的纤维增

强剂及其性能,如表 6-11 所示。目前增强剂仍以惊人的速度在  
发展着,使得新型轻质高强并兼有其他优异性能复合材料的品种  
也随之迅速增加,并在高新技术的发展中占有重要地位。

表 6-11 通用商品纤维增强剂及其性能

纤维	直径 $\mu\text{m}$	密度 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	模量 GPa	强度 GPa	比强度 $\times 10\text{MPa}$	比模量 $\times 10^2\text{kPa}$	断裂伸长率 %
玻璃纤维 (S型)	6~10	2.49	87	4.6	184	39	5.5
玻璃纤维 (E型)	6~10	2.54	74	3.5	130	29	4.7
碳纤维 (高强度)	7~9	1.7	240~260	2.8~3.5	205	152	1.5~1.8
碳纤维 (高模型)	7~9	1.85	340~390	2.5	135	210	0.6
硼纤维 (W芯)	100	2.6	420	2.8	107	161	—
碳化硅纤维 (W芯)	100	3.16	421	3.08	97	133	—
碳化硅纤维 (烧成型)	10~15	2.55	180	2.48	96	70	—
氧化铝纤维 (FP型)	20	3.95	3.60	1.37	35	90	—
芳酰胺纤维 Kavlar-29	~10	1.45	62	2.9	200	42	4.0
芳酰胺纤维 Kavlar-49	~10	1.45	134	2.9	200	96	2.0

### 6.9.1 树脂基复合材料

树脂基复合材料的树脂基体从前主要是热固性树脂,通用品种为不饱和聚酯、环氧树脂和酚醛树脂等。高性能环氧树脂具有多官能结构,耐高温已达到  $200^{\circ}\text{C}$ 。热固性聚酰亚胺树脂带有可反应的活性封端,其可利用加成反应而交联,且耐高温性更好。一些杂环树脂如聚苯并咪唑、聚喹噁啉等的耐温性更为突出。以热固性树脂(如聚二腈基双酚 A)的交联结构为网、以线型热塑性树

脂(如聚碳酸酯)的长链分子穿入网络内而构成的所谓半互穿网络树脂既具有很好的韧性,又具有比原热塑性树脂高的耐热性。热塑性树脂由于耐温性差、尺寸稳定性不好,以及加工工艺上的一些问题很少用于复合材料,但随着一些耐温性好的热塑性树脂的出现和加工工艺的解决,一般认为它将可能成为复合材料的主要基体,因为它具有可以再生使用、加工周期短,因而提高工效、节约能源等优点,是热固性树脂所不及的。

树脂基复合材料生产量最大的是玻璃纤维增强树脂复合材料,即玻璃钢,已广泛用于建筑、造船、车辆、化工容器等。碳纤维和芳香族聚酰胺纤维增强树脂复合材料具有高韧性、高弹性,不仅能用于制作航天、航空设备的零部件和体育用品,也能用于价廉物美的日常生活用品。芳香族聚酰胺纤维增强树脂复合材料还具有耐破损性(耐冲击、耐破裂、耐破坏等)、延性(弯曲变形性与金属接近)、自由振动时的衰减性和疲劳特性,是玻璃纤维、碳纤维增强树脂复合材料所不能达到的。杂化纤维复合材料是向一种基体材料中同时加入两种或两种以上的纤维材料,或是同时使用两种或两种以上的基体材料而仅加入一种纤维所成的复合材料。目前实际应用的几乎都是以碳纤维和玻璃纤维或以碳纤维和芳香族聚酰胺纤维联合增强的复合材料。例如波音 767 型的机体-机翼流线型外壳材料就是以碳纤维和芳香族聚酰胺纤维增强的复合材料。杂化纤维复合材料可以使得复合材料的特性更为突出。

### 6.9.2 金属基复合材料

虽然,树脂基复合材料已有较大发展并在许多方面显示了重要作用,但其耐热性一般不超过 300℃,不导电、传热性差,也是其主要弱点。采用高强度、高模量的耐热纤维与金属,特别是轻金属复合成金属复合材料,既可保持金属原有的耐热、导电、导热等性能,又可提高强度模量、降低相对密度。金属基复合材料一般具有耐疲劳、耐磨、阻尼性好、不吸潮、不放气、具有低膨胀系数等特点,是用于航天、航空等尖端技术的理想材料。以 Mg, Al, Ti 等相对

密度小的轻金属作基体材料,与轻质、高强度、高弹性的陶瓷系纤维复合,其主要目的是得到比刚性和比强度大的材料;而以铁基、镍基合金作基体材料,则主要目的是提高材料在高温下的强度和蠕变性,而不注重比强度和比刚性等性能。

纤维增强金属所用的增强纤维要求比强度、比刚性和耐热性高,因此,以结合性强的共价结合材料为主。最初使用的是硼纤维和碳纤维,尔后又陆续开发了各种氧化铝纤维、碳化硅纤维、耐热氧化物系无机纤维、钨和钼等耐火金属纤维和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$  (钛酸钾)、 $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{C}$  等晶须,尤其是陶瓷晶须具有相对密度小、弹性模量高和高温强度高等优点,倍受青睐。例如,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶须可增强银,即使在银的熔点温度下也不会降低其强度。

金属基复合材料中基体与纤维的适合性是最为重要的问题,要使得二者在制造过程中,在界面上形成适当的结合层。为此,一方面要对纤维进行表面处理,例如,在硼纤维表面覆以  $\text{SiC}$  或  $\text{B}_4\text{C}$ ,在碳纤维表面覆以  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}_2$ ,  $\text{TaC}$  或  $\text{WC}$  等;另一方面要对基体材料进行改性,一般是添加微量反应性元素制成合金。例如,分别以碳纤维和碳化硅纤维增强铝时,则在铝中分别添加微量  $\text{Si}$  和  $\text{Li}$ ,使形成相应的  $\text{Al}-\text{Si}$  和  $\text{Al}-\text{Li}$  合金; $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强镍时,则采用  $\text{Ni}-\text{Zr}$  合金。

### 6.9.3 陶瓷基复合材料

纤维增强陶瓷研究以开发金属纤维增强陶瓷为起点,始于1960年前后,是想利用金属的延性来改善陶瓷的脆性,但是存在着金属纤维和陶瓷基体材料之间热膨胀系数相差过大的困难难以解决以及两种材料之间的活性相容性问题。金属纤维增强陶瓷时,必须特别重视纤维和基体材料的反应性。例如,在钽纤维 -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  中,界面上有硅化钽 ( $\text{Ta}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{TaSi}_2$ ) 和氮化钽 ( $\text{Ta}_2\text{N}$ ) 生成;在铌纤维 - 二硅化钼系中,界面上有硅化铌 ( $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ) 生成。由于界面反应而形成的界面反应层大多呈脆性,可使复合材料在受外力作用时因断裂伸长小而首先形成裂纹并最终导致整体破坏。如

材料选择合适可避免界面反应层的形成。例如,在钼纤维-氧化铝系和钼纤维-氧化钽系中,纤维和基体材料就不发生反应。此外,金属纤维的氧化性也是一个重要问题,特别是在高温下氧化会沿着纤维表面扩散,最后由于金属纤维氧化,其体积膨胀而导致复合材料被破坏,所以选择金属纤维时要特别注意其耐氧化性。用以增强陶瓷的金属纤维主要有 Mo, W, Ta, Nb 等耐热金属。

评价纤维增强陶瓷的重点是陶瓷的脆性。例如 25% (体积) 钼纤维增强氮化硅陶瓷可使其单梁式抗冲击强度由  $0.7\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$  提高到  $24\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ , 这一数值从室温至  $700^\circ\text{C}$  没有多大变化, 即使在  $700\sim 1300^\circ\text{C}$  下, 其抗冲击强度仍有  $6.8\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ 。由金属纤维强化的陶瓷, 在耐蠕变性、耐热冲击性等方面也都有所改进。

70 年代后, 实现工业规模生产的碳纤维也被用作陶瓷的增强纤维, 其中以增强玻璃基体材料最为有效, 可获得高强度、高弹性复合材料。未经加工的碳纤维容易与陶瓷基体材料反应, 而且其耐氧化性也差。利用化学气相沉积法在碳纤维表面涂敷碳化硅、氮化钛 (TiN)、硼等, 可以改进碳纤维的表面性质, 其中以碳化硅最为有效。例如, 涂敷碳化硅层的碳纤维增强氧化铝陶瓷, 既可改进其耐氧化性又能控制其与基体材料的反应, 可得到高强度、高韧性的碳纤维增强氧化铝陶瓷。缩短烧结时间、降低烧结温度也是抑制纤维与基体材料发生反应的一种方法。例如, 在氮化硅中加入烧结助剂  $\text{LiF}-\text{MgOSiO}_2$ , 可使其烧结温度由原来的  $1700^\circ\text{C}$  以上降到  $1450^\circ\text{C}$ , 可避免碳纤维与氮化硅的反应, 还能避免两种材料在高温下出现的热膨胀差, 所获得的复合材料其破坏能量可提高 200 倍以上, 破坏韧性可提高 3 倍以上, 可望作为耐热、耐机械冲击的材料。

纤维增强陶瓷的主要增强材料是陶瓷系纤维和晶须, 但同样要解决纤维与基体材料发生反应的问题, 因为所采用的纤维多为氧化物系纤维。一般认为, 采用异质材料可使其强度、韧性、热冲击值都能提高 5%~10% 左右。非氧化物系纤维主要有氮化硼纤

维、碳化硅纤维、碳化硅晶须、氮化硅晶须等。

纤维增强陶瓷主要用于1000℃以上高温下驱动的热机,要求在高温高压下耐蠕变性好、韧性高的结构材料;要求热膨小、加工精度高的各种精密机械材料;要求与生物体组织亲和性好并在生物体内能长期稳定的医用材料,以及作为超音速飞机的尖头部、前缘等耐高温材料。

#### 6.9.4 功能复合材料

功能复合材料是近年来迅速发展起来的另一大类复合材料,其效能往往比一般单质功能材料好。按不同的功能作用,功能复合材料又可分为换能功能复合材料、阻尼吸声功能复合材料、导电导磁功能复合材料、屏蔽功能复合材料、摩擦磨损功能复合材料等等。例如,锆钛酸铅是压电性能很好的功能陶瓷,但却很脆,承受不了冲击力,且相对密度偏大。锆钛酸铅的粉末与聚合物树脂复合之后,不仅成了具有柔性、易加工成型的压电材料,而且因为其介电常数的明显下降而使压电系数有所提高。如果在聚合物树脂基体中再加入诸如C, Ge, Si等导电填料使其极化电场均匀,还可以进一步提高高压电系数。铁氧体粉末与树脂复合可成为很容易用加热压制方法加工的吸收屏蔽性功能复合材料(隐身复合材料)。铁氧体有吸收电磁波的特性,但受其加工工艺限制影响了其应用,在其复合以后,既可热压成各种形状的屏蔽零件,也可喷涂到需要屏蔽物体的表面,形成表面吸收涂层而满足需要。碳粉之类的导电粉末分散于聚合物树脂中可构成自控发热功能复合材料。用这样的复合材料再加上电极制成扁形电缆缠绕在石油、化工管道外部,通以电流,其导电粉末会构成导电通道而发热,可维持管道一定的温度,保证管内流体具有较好的流动性,当超过一定的温度范围时由于聚合物膨胀而拉断一些导电粉末通道,此时电阻会陡升,使发热量降低;但当温度降低后聚合物收缩又使导电通道复原,这样一断一接,相当于一个自动开关,能产生恒温自控效果。

由于功能复合材料的出现,人们自然考虑到发展具有综合性

能的复合材料。例如,既是结构材料,可以制成一种建筑壁板,又具多种功能,可以隔热、吸音;可以通电发热供暖;又可以在电场下发光照明等。复合材料研究方兴未艾,无论是结构复合材料还是功能复合材料目前都处于快速发展之中。我国“七五”期间,把高性能复合材料的研制作为 863 新材料研究的一个重点。中国科学院有关研究所在增强剂、高温树脂、金属基复合材料、高性能结构陶瓷及陶瓷基复合材料等的研究中,取得了显著进展。沈阳金属研究所研制的高性能复合材料增强剂化学气相沉积法钨芯碳化硅纤维已具备小批量生产能力;自行设计 SiC 晶须生长连续炉,其晶须纯度达到指标要求,力学性能进入国际先进行列,并具有千克级生产能力。中科院化学研究所、长春应用化学研究所研制的耐高温高性能聚酰亚胺树脂达到国外同类产品水平。上海硅酸盐研究所廉价工业莫来石粉、SiC 粉为原料研制成功 SiC(P) - (Y - TZP) - M 复合材料,在室温和高温下都具有高强度、高韧性,是高温下实现能量转换的一种极有前途的活塞材料,属国际首创。西安空军工程学院用类似缝衣针的钢丝纤维拌在混凝土中浇灌,用这种钢纤维混凝土代替传统的钢筋混凝土所建造的建筑物,其框架连接处可增强抗震强度 30%,拉力强度可提高 60%,且节省劳力方便施工,极大地加速了施工进度。

在多相复合材料中还有梯度复合材料,这是材料科学新的发展方向。

## 第七章 新型功能材料

具有特定的光学、电学、声学、磁学、热学、力学、化学、生物学功能及其相互转化功能,并应用于现代高新技术中的材料,通常称为功能材料。

功能材料的出现是人类社会物质文明的一个新阶段,从大量使用的钢铁、水泥和玻璃等结构材料的工业时期发展到 70 年代以后的新能源、电子技术和空间技术等时期,要求具有特殊物理学、化学、力学和生物学功能的新的功能材料。目前材料科学技术将进一步发展智能材料或机敏材料。

功能材料的分类可分别按照材料物质分类(金属、非金属……);按照材料功能性质分类(光、电、声……);按照材料应用的技术领域分类(传感器、电子、信息通讯、计算机……)。

### 7.1 形状记忆合金

60 年代初,位于马里兰州的美国海军武器研究所极为秘密地进行钛镍合金的开发研究工作。这种材料轻质高强、对海水有非常优异的耐蚀性,可望成为潜水艇及登陆艇的结构材料。有一天,年青的研究工作者意外地发现,钛镍比为 1:1 的合金试样在作了弯曲强度试验之后,竟能够自动地恢复到试验前那种笔直的形状。重复的试验结果表明,这一发现并非偶然。进一步研究表明,外界温度的提高是引起试样恢复原来形状的原因。人们认为,这就是形状记忆效应发现的契机。但是,早在 1951 年,美国伊利诺大学的里德(T. A. Read)等人就已发现金镉合金可以通过简单的加热回复原形,所以更确切地说,形状记忆合金的鼻祖是金镉合金。

### 7.1.1 热弹性马氏体相变机理

1963年钛镍合金的形状记忆效应发表之后,晶体学界和金属学界引起了探索形状记忆机理的兴趣。研究结果得知,这种令人费解的现象原来与人们早已熟知的钢的淬火有着密切的关系。

所谓淬火,指的是一种把用焦炭烧红并锻好的钢,迅速浸到水中急冷的热处理操作。通过这种淬火处理,钢的软的母相在一瞬间变成了马氏体的硬的低温相,因而强度得以大大的提高。与此相反,形状记忆现象是在马氏体相被加热并回复为原来的母相时所产生的一种现象。在形状记忆合金中,马氏体相远比母相软得多(这与钢恰好相反),在受到外力作用时,能够很容易地通过马氏体相内部的双晶面的移动或马氏体相之间的移动而改变其形状,经加热而回复为原来的母相时,这种形状的改变便会全部消失。

上述的形变消失过程模式,如图7-1所示。高温奥氏体相晶体在冷却之后,转变成含有孪晶的低温马氏体相晶体(转变开始与结束时的温度分别记为  $T_{M_s}$  和  $T_{M_f}$ )。在这种状态下受到外力作用时,适合于变形的孪晶部分将把不适合于变形的孪晶部分侵蚀掉,成为一个单晶。当它被加热并逆转变成母相奥氏体时(转变开始与结束时的温度分别记为  $T_{A_s}$  和  $T_{A_f}$ ),形变则全部消失。上述

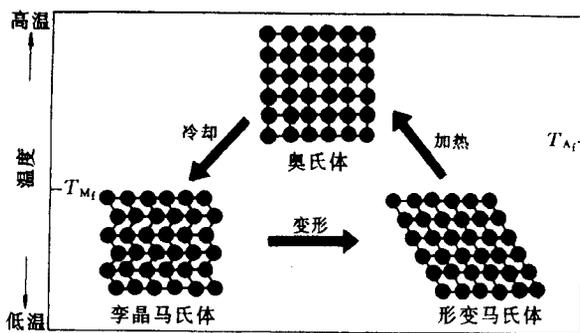


图 7-1 形状记忆合金中晶体转变的模式图

相变温度可以通过改变合金成分作适当调节。例如钛镍合金中镍的含量提高到 50% (原子) 以上, 可使发生形状记忆的温度降低到零下几十摄氏度的低温; 而以 4% (原子) 左右的铁置换镍后, 可以进一步降低到液态空气的低温 ( $-196^{\circ}\text{C}$ )。

既然形状记忆是一种由晶体相变所产生的马氏体相因加热而逆转变为原来的奥氏体相时发生的现象, 为什么同样发生马氏体相变的一般钢材却不能记忆自己的形状呢? 这是钢的  $T_{A_s}$  和  $T_{M_s}$  之间的温度差 (称为相变温度滞后) 高达数百摄氏度, 即必须过热或过冷到足以积蓄很大的亥姆霍兹自由能差 (称为相变驱动力), 才能发生马氏体相的转变; 而 Au - Cd 合金和 Ti - Ni 合金相变温度滞后仅有  $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ , 也就是说只要有极小的相变驱动力就能发生相变。因此, 把后面这种类型的相变叫做热弹性型马氏体相变, 以示与前者的区别。显示形状记忆效应的上述合金都仅限于热弹性型相变的范围之内。而且其中绝大部分高温的奥氏体相是有序晶体结构, 马氏体相则呈对称性低的单斜或三斜晶体结构。也就是说, 由于马氏体相对称性差且相界面容易移动, 所以也容易使移动路径调转方向往回走, 因而也只有这种在高温下发生向有序晶格逆转变的合金才能显示形状记忆效应。

由这一观点出发进行研究, 逐渐在多种合金系中发现了新的形状记忆合金, 主要如表 7-1 所示。不过形状记忆效果最佳的仍然是镍钛合金。

表 7-1 各种热弹性相变的形状记忆合金

合金系	组成	$T_{M_s}/^{\circ}\text{C}$
Ti - Ni	Ti 50Ni	60
	Ti 51Ni	-30
Ti - Ni - Cu	Ti 20Ni 30Cu	80
Ti - Ni - Fe	Ti 47Ni 3Fe	-90
Cu - Zn	Cu 39.8Zn*	-120

续表

合金系	组成	$T_M/^\circ\text{C}$
Cu - Zn - Al	Cu 27.5Zn 4.5Al*	-105
	Cu 13.5Zn8Al*	146
Cu - Al - Ni	Cu 14.5Al 4.4Ni*	-140
	Cu 14.1Al 4.2Ni*	2.5
Cu - Sn	Cu 15.3Sn	-41
Ni - Al	Ni 36.6Al	$60 \pm 5$
Cu - Au - Zn	Au 21Cu 49Zn	-153
	Au 29Cu 45Zn	57
Ag - Cd	Ag 45Cd	-74
Au - Cd	Au 47.5Cd	58
In - Tl	In 21Tl	60
In - Cd	In 4.4Cd	40
Fe - Pt	Pt 25Fe	7
Fe - Pd	Pd 30Fe	-93 - 27
Fe - Ni - Co - Ti	Ni 23Co 10Ti 10Fe	< -196
	Ni 33Co 10Ti 4Fe	< -196

\* 为质量百分数,其余为原子百分数

值得指出的是,1971年韦曼(C. M. Wayman)首先发现在铁基合金中存在形状记忆效应,开创了研究铁基记忆合金的历史。铁基合金强度高、塑性好、加工容易、价格便宜、使用方便,因而使铁基形状记忆合金无论在学术上还是在应用领域都有重要的研究价值,引起国际上极大的关注。韦曼研究结果表明,当Fe-25%Pt合金经适当处理后,母相奥氏体呈有序状态,冷却时合金发生面心立方结构向体心立方结构热弹性马氏体转变,从而呈现形状记忆效应。

### 7.1.2 应力诱导马氏体相变机理

1982年,日本学者塞都(Sato)等报道 Fe-30Mn-1Si 单晶合金中显示出完全形状记忆效应,诱发了新型铁基形状记忆合金 Fe-Mn-Si 的研究。结果表明,它的形状记忆效应来源于应力诱导  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  可逆马氏体相变,属于应力诱导型的记忆合金,其产生机制不同于因热弹性的马氏体相变而呈现形状记忆效应的钛镍合金和铜基合金。从而表明,热弹性的马氏体相变并不是具有形状记忆效应的必备条件。

新型铁基合金 Fe-Mn-Si 的  $\gamma$  相呈面心立方结构,而  $\epsilon$  相呈密排六方结构。在以上两种结构中,原子都是以最密集方式堆积。面心立方结构可以看作沿(111)密排面逐层堆积而成,为 ABCABC...堆积方式[如图 7-2(a)和(b)所示];而密排六方结构可以看作沿(0001)密排面逐层堆积而成,为 ABAB...堆积方式[如图 7-2(d)和(e)所示]。所以, $\gamma$  相和  $\epsilon$  相的堆积系数都是 0.74,所不同的仅仅是堆积顺序的变化。因而,无论从晶体学的角度来看,还是从能量的角度来看, $\gamma \rightarrow \epsilon$  的相变是极易进行的。

图 7-2(c)和(f)显示了  $\gamma \rightarrow \epsilon$  相变的晶体学关系,分别是面心立方结构(111) $\gamma$  面上 $[11\bar{2}]$ 晶向和密排六方结构(0001) $\epsilon$  面上 $[1\bar{1}00]$ 晶向的原子排列情况。当面心立方结构(111) $\gamma$  面上 $[11\bar{2}]$ 晶向的原子沿该方向移动 $(a/b)[11\bar{2}]$ 距离时,则堆积顺序将由 ABCABC 转为 ABAB,即由面心立方结构的晶体转变为密排六方结构的晶体。从理论上讲,似乎合金单独发生  $\gamma \rightarrow \epsilon$  马氏体相的转变,都会呈现形状记忆效应。实际不然,迄今只发现诸如 Co-Ni, Co-Mn, Fe-Cr-Ni, Fe-Mn, Fe-Mn-Si, Fe-Ni-C 等少数几种合金在发生  $\gamma \rightarrow \epsilon$  马氏体相变时,产生形状记忆效应。

表 7-2 归纳了 Fe-Mn-Si 记忆合金的物理、机械和形状记忆性能,相对于 Ni-Ti 和 Cu 基记忆合金,它具有回复温度较高(一般在 100~200℃ 左右)、加工容易、价格低廉、使用方便、有利

于工业生产等特点,因而是一种有潜在应用前景的合金。

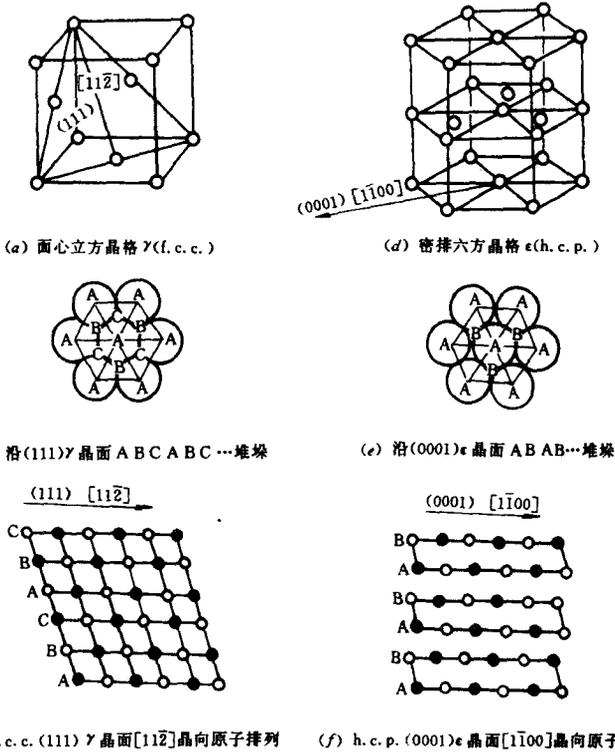


图 7-2  $\gamma$ 相(面心立方结构) $\rightarrow$  $\epsilon$ 相(密排六方结构)转变示意图

表 7-2 Fe-Mn-Si 形状记忆合金的性能

性能	Fe-Mn-Si	Ni-Ti	Cu-Zn-Al
相对密度	7.2	6.4~6.5	7.7~8.0
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	1320	1240~1310	960~990
热膨胀系数/ $10^{-6}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	15~16.5	10	18~19
电阻率/ $10^{-6}\cdot\Omega\cdot\text{cm}$	110~120	50~110	9~11
质量热容/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0.54	0.46	0.39

续表

性能	Fe-Mn-Si	Ni-Ti	Cu-Zn-Al
抗拉强度/MPa	700	1 000	700
屈服强度/MPa	35( $\sigma_{0.2}$ )	50 200(M) 100-600(A)	50-150
延伸率/%	25	25-60	8-12
硬度	190(Hv)	90(HB)	140-190(Hv)
加工性能	好	差	好
$T_{M_s}/^{\circ}\text{C}$	-20~30	-25~30	-100~30
$T_{A_s}/^{\circ}\text{C}$	60~125	0~45	0~45
$T_{A_f}/^{\circ}\text{C}$	160~230	45~80	45~100
滞后温度/ $^{\circ}\text{C}$	80~100	2~30	5~20
形状回复量	2.5~3	6~7	4
回复应力/MPa	190	400	200

### 7.1.3 形状记忆合金的应用

#### 1. 在一般工程上的应用

最早报道的应用实例之一是美国国家航空和宇宙航行局的月面天线计划,如图 7-3 所示。室温由形状记忆合金制成的抛物面形天线在低温下揉成小团后放入阿波罗 11 号的舱内。在月面上安装后在阳光照射下可回复为原来的抛物面形状,这样,有效地解

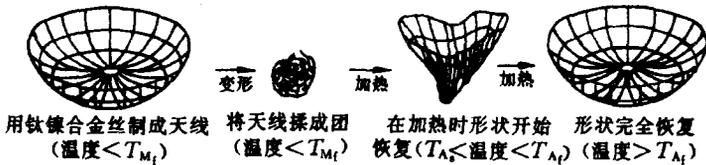


图 7-3 月面天线略图

决了体态庞大的天线的运送问题。与此相似的应用是改变真空装置内部件的形状。

形状记忆合金目前使用量最大的是用以制作管接口。在使用温度下加工的管接口内径比管子外径略小,安装时在低温下将其机械扩张,套接完毕在室温下放置,由于管接口回复原状而实现紧配合。这种管子固定法在 F-14 型战斗机油压系统的接头、在沿海及海底输送管的接口固接均有很成功的实例。它还可以用于电子线路等的连接器上(图 7-4)。此外,它还可用于制备卡钳、紧固套、钢板铆钉等。

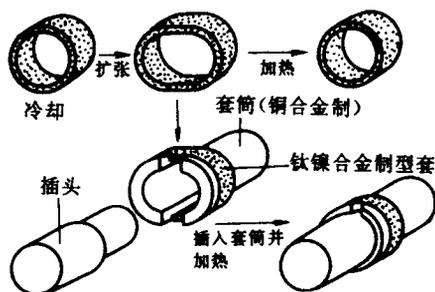


图 7-4 插头和插座连接器的原理

## 2. 在热致机构上的应用

如在温室窗开闭器上的应用:窗子因安装着预压弹簧而常闭,但当温度达  $25^{\circ}\text{C}$  以上时,形状记忆效应的力克服了预压弹簧的力而能把窗子打开。又如水暖系统温度调节阀:在室温上升后形状记忆合金制成的执行线圈膨胀而能克服预压弹簧的力,使水暖系统的阀门关闭。类似的应用实例还有恒温控制器、加热冷却控制装置、防火门、电路自动断路器等。

利用处于拉应力状态形状记忆合金丝的形状记忆效应,可供输入信号通过感应线圈而变成电流,使合金丝长度发生变化。1972 年美国福克斯波罗公司利用形状记忆效应开发了驱使记录

器的笔作出动作的伺服机构。把记忆直线的形状记忆合金丝与弹簧组合在一起而能制作微动装置,这可在加热或冷却时作往复运动,可望在微小管内或在高空作业的微型机器人或在显微镜下工作的机械手及在具有人工腕功能的机械手中发挥作用。

此外,汽车发动机防热用的风扇离合器、汽化器用喷气嘴等也可用形状记忆合金控制。

### 3. 在医疗方面的应用

医用材料要考虑材料的耐蚀性和生理反应,因此多用钛镍合金。

如果把与脊柱形状一致的钛镍合金移植到脊柱上,然后借体外高频装置对棒作局部加热,可逐步实现对脊柱侧弯症的矫正。如果把冷却之后稍加拉伸的钛镍合金板安装在骨折部,再稍以加热让它收缩,可把骨折端牢固地接在一起,可显著降低陈旧性骨折率。人工关节上的钛镍合金冷却后可插入骨头的中空部,在安装后体温可使其稍微膨胀而实现牢固固定。在人造心脏的弹性体室壁上安装钛镍合金丝并集成束,然后再给以周期性电脉冲加热,可造成心脏的收缩运动。由于引起肺动脉栓塞症的栓塞物 95% 是由下半身流来的凝血,所以把由钛镍合金丝弯折制成网眼为

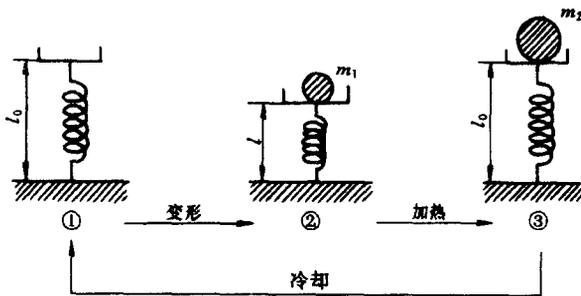


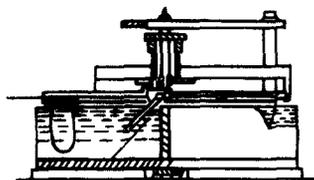
图 7-5 形状记忆效应用于热发动机的原理图

① 起始状态; ② 质量为  $m_1$  时的状态; ③ 质量为  $m_2$  时的状态

2mm 的筛状过滤器在低温下变形为直线状,通过导管置入通向心脏的大静脉处,经体温加热而回复的网筛状合金可起到过滤凝血的作用而能防止肺动脉栓塞症。

#### 4. 形状记忆式热发动机

形状记忆式热发动机工作原理,如图 7-5 所示。在  $T_M$  以下以质量  $m_1$  使钛镍合金线圈收缩之后,加大质量至  $m_2$ ,再把线圈加热到  $T_A$  以上,使合金发生逆相转变而伸长到原来长度,返走距离为  $(l_0 - l)$ ,所以完成上述一个循环所做的功为  $(m_2 - m_1)(l_0 - l)$ 。



最早发表的形状记忆式热发动机为班克(Banks)热发动机(图 7-6)。与转动轮处于偏心位置的曲轴和转动轮之间由 20 根弯成 U 字形的钛镍合金(Nitinol)。线连结着,在通过热浴时,合金线伸直而推动偏心曲轴,其中沿切线的分量使转动轮旋转。

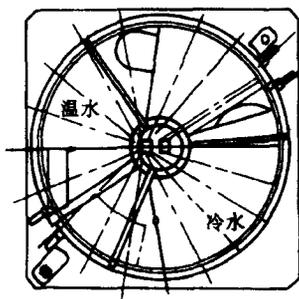


图 7-6 班克热发动机略图

它属于偏心曲轴发动机,此后又相继开发了气轮发动机、斜板型发动机和场致发动机等,但是其工作原理都是相同的。

#### 7.1.4 形状记忆树脂

80 年代末,日本捷闻(ゼオン)、可乐丽(クラレ)、旭化成、三菱等 4 家公司分别开发了聚降冰片烯( $\left[ \text{C}_{10}\text{H}_{16} - \text{CH}=\text{CH} \right]_n$ )、反式 1,4-

聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚氨酯等形状记忆树脂。

形状记忆树脂分热塑性和热固性两种。它们结构中包括树脂熔化-冻结的固定点和可二次成型的软化-硬化可逆相,其模量-温度曲线和组成特征,见图 7-7 和表 7-3。在形状的赋予和回复过程中,分子结构变化,

如图 7-8 所示。在可逆相处于软化状态,固定点处于冻结状态时,具有形状 A 原型,这一形状保持到受外加应力之前。在应力作用下,形状由 A 变形为 B,在受力下冷却使可逆相结晶,则应力除去后 B 形状不变。但再升温至可逆相的软化区,可逆相结晶熔化,则形状 B 回复至形状 A。在无外力的情况下,降温至可逆相的硬化区,便实现周而复始的变化过程。

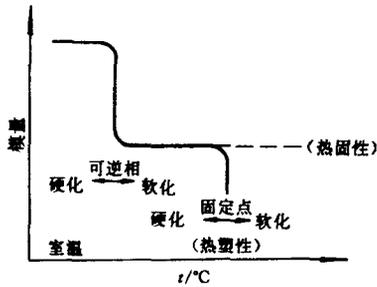


图 7-7 形状记忆树脂的  
模量-温度曲线

逆相的软化区,可逆相结晶熔化,则形状 B 回复至形状 A。在无外力的情况下,降温至可逆相的硬化区,便实现周而复始的变化过程。

表 7-3 形状记忆树脂分类与组成特征

分类	固定点(冻结相)	可逆相
热固性	交联(金属交联除外)	1. 结晶 2. 聚合物的玻璃化转变区
热塑性	1. 结晶 2. 聚合物的玻璃态 3. 金属交联 4. 分子链的缠结或硬段	

形状记忆树脂已用于异径管接口和铆钉、医疗用固定器具、火灾报警器感温装置(图 7-9)等。用形状记忆树脂制作的便携容器或玩具在登山、旅游时携带方便,使用时只需用热水加热使之回

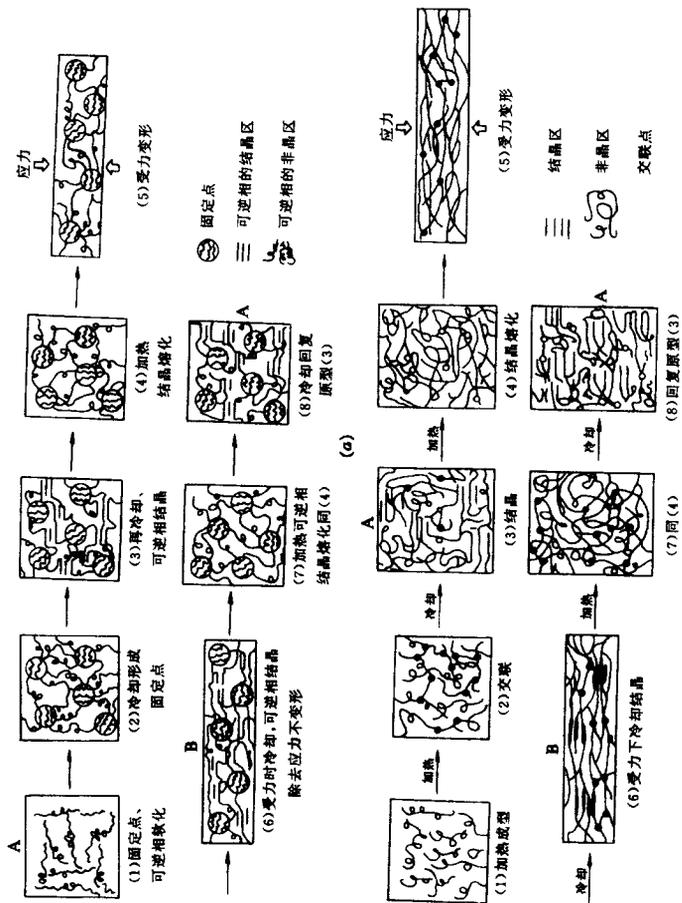
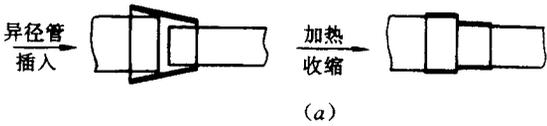
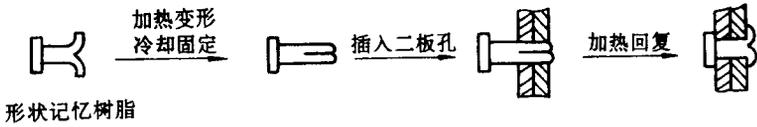


图 7-8 形状记忆树脂分子结构变化模型  
 (a) 热固性; (b) 热塑性

复容器或玩具原状后取出冷却，即可使用。用形状记忆树脂制造的易受撞击的汽车挡板、保险杠等，撞车后只需用热吹风机加热即可使撞弯部位回复原状。



(a)



(b)



(c)

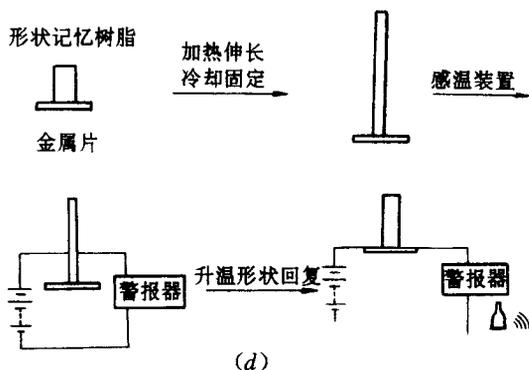


图 7-9 形状记忆树脂的应用示例

(a) 异径管接口示意图; (b) 铆钉示意图;

(c) 医疗固定器具示意图; (d) 火灾报警感温装置示意图

## 7.2 减振材料

有机聚合物只要具有柔性的大分子链,室温下又不易结晶,就可能呈现高弹性的力学特征。在外力作用下,分子链一方面顺着外力场的方向舒展或回缩,另一方面却受热运动作用形成回弹力,故在外力解除后可以回复原状。高弹形变业已证明其热力学能基本不变,外力所作的功可以全部地转变为热能释放。橡胶广泛地用作减振材料已是常识。这里要讨论的主要是防振合金,它是能在防止机械、车辆、结构件的振动和噪音方面起作用的合金材料的总称。这是一种内耗能量非常大,振动能与热能的交换能力很强,因而使得振动能可以迅速衰减的一类合金材料。一般可以根据其作用机制分为下列四类:

### 1. 复合型材料

铸铁吸收振动能的特性很好,它对振动的衰减系数是钢的 6~10 倍,大部分用于曲轴、凸轮等的制造。铸铁具有较大的衰减系数主要是由于铸铁内有石墨的存在,引起内耗增大的结果。也就是说,石墨在振动能的作用下,经受反复的塑性变形,通过这一

过程,将振动的能量转变成摩擦热而消耗掉,铸铁中的石墨含量越多,则衰减系数越大。这种利用第二相的防振合金类型,称为复合型。Al78Zn合金也属于复合型减振材料。

## 2. 铁磁性型材料

12%铬钢也具有良好的防振特性,这种钢和一般的铁一样是铁磁体,其磁致伸缩大,一旦得到外界的振动能,便出现磁畴移动和旋转,可把部分振动能量消耗掉,使振动和噪音迅速衰减,因此称为铁磁性型减振材料。由于12%铬钢的高温抗蠕变强度大,同时衰减系数也高,所以很早就作为蒸气透平机的叶片材料使用。此后在12%铬钢中加入3%以下的铝,还能有效地改进其在低应力下的衰减系数,这种钢叫做消声合金,在精密仪器、齿轮等方面的应用范围不断得到扩大。自然,高纯度铁和高纯度镍也属于铁磁性型减振材料。此外还有根特(Genter)合金和NIVCO-10,前者是含12%Cr,2%Al和3%Mo的铁合金,而后者是含22%Ni,2%Ti和0.25%Al的钴合金。根特合金是高衰减系数减振合金中弹性模量最高的材料,可作为刀杆材料,用于切削加工时可避免因发生工具振动导致加工表面状态的劣化和加工效率的降低。研究表明根特合金的减振效应在提高加工表面光洁度上作用明显;对于镗杆,当采用全长的60%用根特合金其余40%用硬质合金制成的复合刀杆时,其减振性能最好。

## 3. 位错型材料

在Mg中加入6%Zr的K1X1合金,是由于位错和夹杂物原子之间的相互作用而吸收振动能量的,称为位错型材料。它是为了保护控制盘和陀螺罗盘等精密仪器免受导弹发射时的激烈冲击而专门研制的。高纯度Mg本身就是一种位错型减振材料,在Mg中加入5.8%~19%Ni所成的合金也属于这一类型材料。

## 4. 孪晶型材料

锰铜合金是很有名气的减振材料。据说这类合金的发现是因为含80%Mn的合金铸块掉在地上时只发出微弱的响声,启发人

们沿着这个方向去研究的。在英国发明了索诺斯顿,这是一种含铜 37%、铝 4.25%、铁 3%、镍 1.5% 的锰合金;在美国则发明了因克拉谬特 I,是含铜 40%,铝 1.4%~2.25% 的锰合金;在因克拉谬特 I 中再添加 1.5%~2.5% 的锡,记为因克拉谬特 II。这些锰铜系合金在由面心立方结构向面心正交结构的马氏体相变时,由于生成的孪晶发生晶界移动,呈现出高的衰减系数,故称为孪晶型减振合金。凿岩机钻杆、链条运输机用的链条导轨、蒸气透平机和汽车凸轮轴齿轮等都是它的应用实例。当它用作潜水艇的螺旋桨材料时,其“寂静的潜航能力”曾受到高度评价。这一类型的减振材料还有布罗台乌斯(Cu 13~21Zn 2~8Al),钛镍合金[含 49% (原子分数)钛]和 Cu 13~14Al4Ni 等。

### 7.3 贮氢材料

1974 年末,日本松下电器产业中央研究所的青年研究人员偶然发现钛锰合金装入氢气的压力容器后,使得原先  $1.01 \times 10^6 \text{Pa}$  的氢气压力下降到大气压以下。经研究证实,钛锰合金具有吸藏氢气的功能。这是一个史无前例的发现。

氢是一种无公害的燃料,众所瞩目,但能否成为广泛应用的能源,其中安全贮藏和运输是关键问题之一。目前,液态氢( $-253^\circ\text{C}$ )的贮藏和运输一般都是使用沉重的气瓶,这种贮运方法有爆炸的危险,而且制造液氢的费用高,其液化时能耗大。贮氢合金能够吸收大量的氢,从理论上讲,其质量不到贮气罐的  $1/3$ ,体积不到贮气罐  $1/10$  的合金,吸收氢量却同贮气罐装的一样多,且安全经济,这自然会引起重视。

#### 7.3.1 贮氢原理

金属贮氢的原理在于特定金属可与氢形成金属间化合物,金属-氢体系的平衡反应:

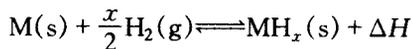


表 7-4 的数据表明,金属中氢的密度出乎意外的高,金属氢化物的氢密度  $\rho'$  竟与液态氢的  $\rho[\text{H}_2(1)]$ 、固态氢的  $\rho[\text{H}_2(s)]$  相当,比市售氢气瓶的  $\rho[\text{H}_2(g)]$  大 1~2 个数量级;但是,其氢含有率不太大,最大的为  $\text{MgH}_2$  的 7.66%。因此,金属氢化物用于贮氢,从容积来看是极为有利的,但从贮氢质量来看尚需克服很大的困难。

表 7-4 各种形态的氢的密度和氢含有率的比较

	氢的密度 $\rho[\text{H}_2(g)]$	氢含有率
	$[\times 10^{22} \text{个(H原子)} \cdot \text{cm}^{-3}]$	% (质量分数)
标准状态的氢气	$5.4 \times 10^{-8}$	100.0
20K 的液态氢	4.2	100.0
4K 的固态氢	5.3	100.0
15℃ 水	6.7	11.19
$\text{MgH}_2$	6.6	7.66
$\text{TiH}_2$	9.1	4.04
$\text{VH}_2$	10.5	3.81
$\text{ZrH}_2$	7.3	2.16
$\text{LaH}_3$	6.9	2.13
$\text{LaNi}_5\text{H}_6$	6.2	1.38
$\text{FeTiH}_{1.95}$	5.7	1.86
$\text{MgNiH}_4$	5.6	3.62
$1.12 \times 10^7 \text{Pa}, 47\text{dm}^3$ 氢气瓶	0.81	1.17*

\* 相对氢气瓶质量

### 7.3.2 贮氢合金的开发

并非所有的合金都具有贮氢能力,并且,供实用的贮氢金属要求必须具有如下性能。

1. 单位质量或单位体积的贮氢量尽可能地多,吸氢操作的温度、压力条件要求不高,易于实施,设备简单。

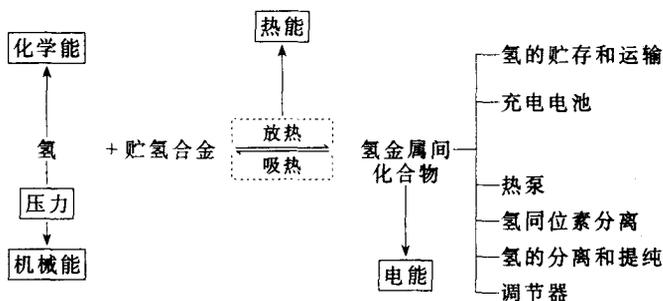
2. 氢化物生成热少,具有适于常温使用的氢的平衡分解压力,而且可根据需要能容易地释放出氢。

3. 可供反复使用,历经吸氢释氢的反复循环其性能维持不变,也不致因受工业氢气燃料中所含杂质的污染而使吸氢释氢性能下降。

4. 贮氢合金造价低廉、稳定、轻质、便于贮运。

根据上述条件合适的合金有铁钛系、镁镍系、镧镍系等。铁钛系合金的优点是价廉而且经得起反复使用,缺点是开始时与氢气反应缓慢,故必须经高温高压下长时间使之与氢气接触活化;镁镍系合金价廉而且吸氢量大,但需在 250℃ 以上的温度才能释放氢气,活化预处理也难以进行;镧镍系合金在常温、低压 ( $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 下即可释放氢气,吸藏量大,但含有镧系元素中稀贵的镧。相对而言,稀土类合金被认为是最好的贮氢合金。

关于贮氢合金的功能可由下图表示:



### 7.3.3 热泵

由于贮氢合金吸氢时放热,释氢时吸热,这一热量变化可利用来开发热泵,用于工厂低温排热的回收及节能型冷、暖气设备系统。尤其是在热源为 100~200℃ 和低温的场合,贮氢合金可以发挥其独特的作用。暖气设备的原理非常简单,例如,白天使廉价的太阳能照射在贮氢合金上,其在吸热的同时释放氢气,将所释放的氢气积存于贮罐中;到了夜间,气温下降了,这时给贮罐中氢施加

少量压力,就可使贮氢合金发生吸氢作用,同时放出热量。这样,便可实现将太阳能蓄积起来,再根据需要适时予以利用的过程,这就是节能型暖气设备。冷气设备的原理稍为复杂,以图 7-10 说明。贮罐 1~4 号分别装入曲线图所示的不同性质的贮氢合金 A 和 B,在第一阶段,1,4号贮罐的贮氢合金先处于充分吸氢的状态

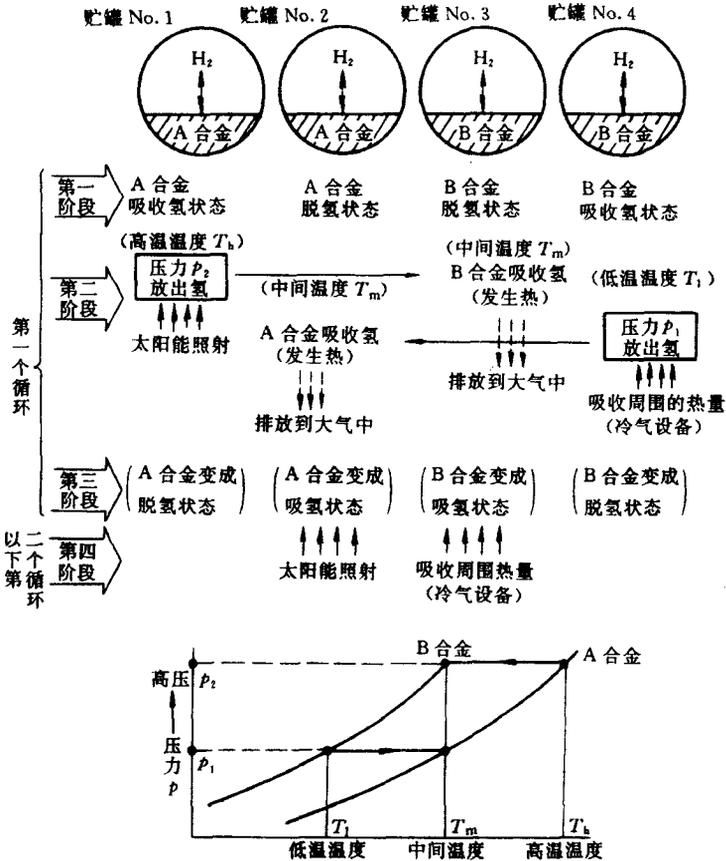


图 7-10 冷气设备系统原理图

态;第二阶段,例如把太阳能照射在1号贮罐上,吸氢状态的贮氢合金A受热而释出氢,罐内压力升高为 $p_2$ ,把放出的氢气送到保持中间温度 $T_m$ 的3号贮罐中。由于3号贮罐中的贮氢合金B处于脱氢状态,所以吸收送来的氢,同时放出热量,用鼓风机把放出的热量散放到大气中。另外,处于低温 $T_1$ 的4号贮罐中贮氢合金B,由于处于最初的吸氢状态,从它周围夺取热量后放出压力为 $p_1$ 的氢。把放出的氢送到处于中间温度 $T_m$ 的2号贮罐中。2号贮罐中的贮氢合金A吸收送来的氢,同时放出热量,用鼓风机等设备使热量排放到大气中。这样就完成了一个循环,然后转换热传导回路。如果转换1号和2号贮罐,3号和4号贮罐,其状态就完全与第一阶段相同,重复这个循环,就可以连续运转。在这一循环中,因4号贮罐吸收周围的热量,所以它可以直接用作冷气设备部分。

#### 7.3.4 贮氢合金的其他应用

尽管正在开发的有各种各样的贮氢合金,但是接近实用的合金还是稀土类合金。

##### 1. 用于贮存氢燃料

镧镍铝合金试制以氢为燃料的汽车用容器,可适用于转速为 $3\ 500\ \text{转}\cdot\text{分}^{-1}$ 的发动机。

##### 2. 用于贮氢气瓶

镧镍铝合金试制的贮氢气瓶,可使其体积缩小为原来钢瓶的 $1/10$ 。

##### 3. 用于氢同位素分离

长远的将来,贮氢合金最令人感兴趣的发展将是其对核聚变的贡献。核聚变燃料重氢现代的有效分离是通过液氢精馏。利用重氢和普通氢在贮氢合金中吸收压力和释放压力的不同,希望开发出一种在重氢和普通氢混合物中分离与浓缩重氢的新方法,以降低成本。例如,使贮氢合金吸收重氢和普通氢混合物后,通过减少压力,使普通氢优先释出,而重氢则残留在贮氢合金中,反复实

施以上操作,就可实现重氢从混合氢中的分离与浓缩。

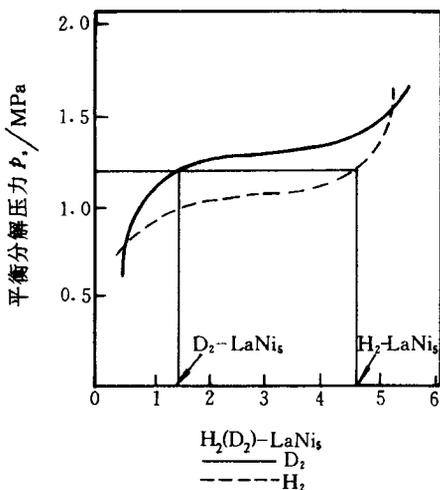


图 7-11 LaNi<sub>5</sub> 的 H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>)压力 - 组成等温曲线图

上图为 LaNi<sub>5</sub> 的 H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>)压力 - 组成等温曲线图,在  $p_s$  压力下,LaNi<sub>5</sub> 对 H<sub>2</sub> 和 D<sub>2</sub> 的吸藏量有很大差异,利用这种差异就可以进行氢同位素的分离。

#### 7.4 液晶材料

早在 1888 年奥地利植物学家莱尼茨尔(F. Reinitzer)就发现了液晶,但直到本世纪 50 年代以后,随着人们对物质结构和性质研究的飞跃发展,逐渐加深对液晶结构特性的了解,才使探索液晶奥秘的研究历史发生重大转折,能够对液晶现象作出符合客观实际的解释,也在实际应用中取得了可喜进展。

通常的有机晶体加热到熔点便开始溶解,变成透明液体,其光学的各向异性性质会消失。然而有一类有机化合物在溶解时却出现异常现象,当其晶体加热到某一温度  $T_1$  时,溶解成粘稠状而稍

微有些混浊的液体,只有继续加热到更高温度  $T_2$  时才变成透明的液体。表面上看,好象这类有机化合物具有两个熔点,偏光显微镜观察发现,在  $T_1$  和  $T_2$  之间所形成的混浊液体具有明显的纹理,呈光学的各向异性,称之为液晶。根据纹理结构的特点和性质,液晶可为向列型、胆甾型和近晶型三种不同的类型。液晶不但可由某些有机化合物加热熔解后生成,而且可由某些有机化合物放到一定的溶剂中溶解后生成。由于加热破坏结晶晶格而形成的液晶称为热致液晶,而由于溶济破坏结晶晶格而形成的液晶,则称为溶致液晶。莱尼茨尔做加热胆甾醇甲酸酯结晶实验时,发现在  $145.5^\circ\text{C}$  时结晶溶解成混浊粘稠液体,继续加热到  $178.5^\circ\text{C}$  时才形成透明液体。莱尼茨尔首先发现属于液晶不同种类的热致液晶。肥皂的浓水溶液则是溶致液晶具有代表性的一例。肥皂还是同一物质既可形成热致液晶,又可形成溶致液晶为数不多的实例之一。

#### 7.4.1 液晶的分子结构

液晶是从晶体向液体过渡的中间相。总的说来,具有液晶特性的所有有机化合物都具有细长棒状的分子结构,同时,多数是如图 7-12 所示的 2 个或 3 个苯环直线状结合的对位取代化合物。

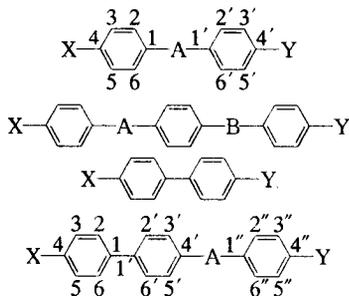


图 7-12 液晶的一般分子结构

作为连接苯环或联苯环的 A 或 B,多数是甲亚胺基(  $-\text{CH}=\text{N}-$  )、

偶氮基(  $-\text{N}=\text{N}-$  )、氧化偶氮基(  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}=\text{N}-$  )或酯基

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$$

( $\text{—C—O—}$ )。这些官能团都含有双键,因而能与两侧的苯环形成某种程度的共轭效应而能提高整个分子的刚性,而作为末端基团的 X 和 Y,结合有烷基( $\text{—R}$ )、烷氧基( $\text{—OR}$ )、烷基酯基( $\text{—O—CO—R}$ )、羧基( $\text{—COOH}$ )、氰基( $\text{—CN}$ )或硝基( $\text{—NO}_2$ )等取代基,R 的大部分是直线状链烃,其链长往往影响液晶的相变温度。有机化合物分子的中心和末端的取代基种类是影响整个分子的极性,即影响液晶介电性质各向异性的主要因素,也是决定细长分子侧面之间或分子末端之间相互作用的因素。这些因素复杂地相互作用,支配着液晶的独特的分子取向和相变。

### 1. 向列型液晶

分子的重心在空间是随机分布的,但分子的长轴沿一个方向排列的是向列型液晶(图 5-2)。向列型液晶的化学结构可依据其中心群原子团的种类分为甲亚胺化合物(席夫碱)、偶氮化合物、氧化偶氮化合物、酯化合物、联苯化合物等(表 7-5)。其中,MBBA 是重要的室温液晶,由于甲亚胺键的化学不稳定性,当其与水分接触时易于水解,使用时必须严格防潮;它和 EBBA 组成的混合液晶可以得到宽温度范围的向列相,并且其实用特性良好,故广为应用。偶氮和氧化偶氮化合物的耐水解性比甲亚胺化合物好,但却不耐紫外线,容易变黄。表 7-5 中的化学结构式(7),(8)是同分异构体,它们的混合向列相温度范围可达  $17\sim 76^\circ\text{C}$ 。酯化合物则一般显示出低温度范围的向列相,其化学性质也更稳定。硫代苯甲酸酸酯(11)可用作调节混合液晶系向列相温度范围和介电性质各向异性的添加剂。氰基联苯系液晶无色、化学性质稳定,固然其向列相温度范围与烷基长度有关,但通常认为烷氧基联苯化合物比烷基联苯化合物温度会稍高一些。

氰基苯基环己烷也是向列型液晶物质,但其分子的中心群中没有共轭性官能团,分子内也没有双键,与通常的液晶化合物在结构上有所不同。它的特点是无色、化学性质稳定,但其粘度低。

表 7-5 向列型液晶的种类

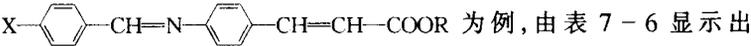
种类	名称	化学结构	向列型温度范围/°C
(1) 甲亚胺化合物	4-甲氧基苯亚甲基-4'-n-丁基苯胺 (4-methoxy-4'-n-butyl-ideneaniline) (MBBA)		21 ~ 48
	4-乙氧基苯亚甲基-4'-n-丁基苯胺 (4-ethoxy-4'-n-butyl-ideneaniline) (EBBA)		37 ~ 80
	4-n-己基苯亚甲基-4'-氰基苯胺 (4-n-hexyl-4'-cyano-ideneaniline)		33 ~ 65
	4-n-丁基-4'-n-己氧基偶氮苯 (4-n-butyl-4'-n-hexyloxy azobenzene)		44 ~ 74
	4-乙基-4'-n-己氧基偶氮苯 (4-ethyl-4'-n-hexanoyloxy-azobenzene)		41 ~ 60
(2) 偶氮化合物	p-氧化偶氮茴香醚 (p-azoxyanisole) (PAA)		118 ~ 135
	4-甲氧基-4'-n-丁基氧化偶氮苯 (4-methoxy-4'-n-butyl-azoxybenzene)		43 ~ 71
			41 ~ 69
(3) 氧化偶氮化合物			

续表

种类	名称	化学结构	向列型温度范围/℃
(4) 酯化合物	4-己氧甲酰氧基苯甲酸-4'-庚氧基苯酯 (4-hexylcarbonato-4'-heptoxyphenyl benzoate)		36~54
	4'-n-己氧基苯基-4-n-丁基苯甲酸酯 (4-n-hexyloxyphenyl-4-n-butyl benzoate)		29~50
	4'-氰基苯基-4-n-庚基硫代苯甲酸酯 (4'-cyanophenyl-4-n-heptylthiobenzoate)		76~98
(5) 联苯化合物	4'-n-戊基-4-氰基-联苯 (4'-n-pentyl-4-cyano-biphenyl)		22.5~ 35.2
	4'-n-庚氧基-4-氰基-联苯 (4'-n-heptoxy-4-cyano-biphenyl)		54.7~ 74

## 2. 近晶型液晶

近晶型液晶的分子排列特点是分子的长轴方向一致,而且分子排列成层状结构[图 5-2]。与向列型液晶所具有的规则性相比,它多一个一维位置的规则性。其分子侧面之间的相互作用比分子层之间的相互作用(即分子末端间的相互作用)强,这也是其粘度比向列型液晶高的一个原因。要在化学结构上完全把近晶型液晶和向列型液晶区分开来是不可能的。现以 3-[4-X 取代苯亚甲基]苯基]丙烯酸酯化合物



为例,由表 7-6 显示出其取代基种类不同对于其所形成液晶类型的影响。在表 7-6 中(1)和(2)的情况,由于烷基长度不同决定其液晶相的类型不同,或者仅出现近晶相,或者同时出现近晶相和向列相,并且二者交替出现。在表 7-6 中(1)和(2)之间则由于取代基种类的不同,即使烷基长度相同出现的液晶也不相同。在表 7-6 中(3)和(4)及(5)的情况主要是因为极性很大的氰基或硝基的引入,表中所示烷基长度的范围内都只出现向列相。影响近晶相和向列相液晶类型的化学结构因素,可以归纳如下:

- (1) 羧酸(RCOOH), 胺(R-NH<sub>2</sub>)等盐类易出现近晶相;
- (2) 当苯环对位上的末端取代基是-CO-OR, -CH=CH-CO-OR, -CO-NH<sub>2</sub> 及-O-CF<sub>3</sub> 等的化合物时,出现近晶相的趋势很大;
- (3) 当分子末端的直链状烷基很长时易出现近晶相;
- (4) X末端的取代基为-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -NH-CO-CH<sub>3</sub> 或者为-O-CO-CH<sub>3</sub> 的化合物时,倾向于出现近晶相;
- (5) X末端引入-CN基、-NO<sub>2</sub>基或者-OCH<sub>3</sub>基时,出现向列相的趋势很强;
- (6) 分子长轴方向和垂直方向上有偶极子的化合物时,易出现近晶相;

(7)对液晶的形成带来不利倾向的立体因素,对近晶相排列的影响比对向列相排列的影响更大。

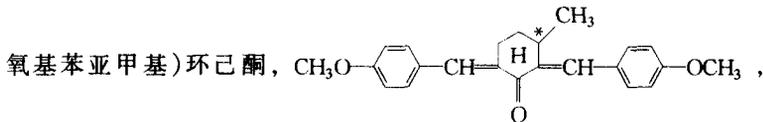
表 7-6 3-[ (4-X 取代苯亚甲基) 苯基 ] 丙烯酸酯衍生物  
的取代基种类对液晶类型的影响

X	R	烷基 R 中 n 的数量			
		0	1	2	3
(1)Ph—	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Ph	S, N	S	S, N	S
(2)MeCOO—	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH(Me) <sub>2</sub>	S	S, N	S	S, N
(3)CN—	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH(Me) <sub>2</sub>	N	N	N	N
(4)CN—	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Ph	N	N	N	N
(5)NO <sub>2</sub> —	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Ph	N	N	N	N

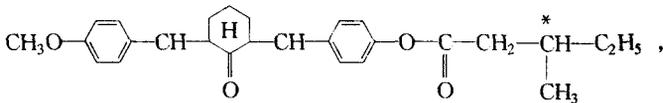
S:近晶相, N:向列相, Ph:苯基(—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), Me:甲基(—CH<sub>3</sub>)

### 3. 胆甾型液晶

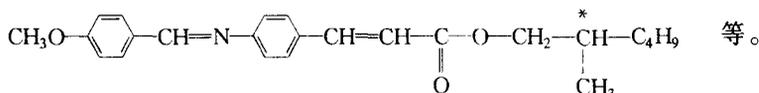
胆甾型液晶分子的排列具有向列型的有序性,并在二维相层中向左或右以相同的螺旋角,自上而下呈螺旋状的重叠,见图 5-2(b)。胆甾型液晶分子在螺旋轴的方向上存在着规律性,其重复周期称为螺距。因为胆甾醇衍生物多数呈现这种液晶相,故而得名。但这种类型液晶并不限于胆甾醇的衍生物,液晶分子内具有不对称碳原子,同时又易呈现向列相的化合物,通常都能成为胆甾型液晶。无胆甾醇环的胆甾型液晶,如 3-甲基-2,6-二(4-甲



2-(4-甲氧基苯亚甲基)-6-[4-(3-甲基戊酰氧基)苯亚甲基]环己酮(2-甲基)己酯



3-[4-(4-甲氧基苯亚氨基)苯基]丙烯酸-(2-甲基己基)酯



把旋光性烷基导入易成为向列型液晶的亚甲基、偶氮基、氧化偶氮基及酯化物的末端取代基上可合成新型的胆甾型液晶,为了把它们与胆甾醇系液晶加以区别,称这些为手征性向列型液晶。由于胆甾型液晶和向列型液晶的混合体系在实际应用中非常重要,而能显示胆甾相的手征性向列型液晶因和一般向列型液晶分子结构十分相似,所以其互混性好,因此人们对手征性向列型液晶的发展寄予厚望。

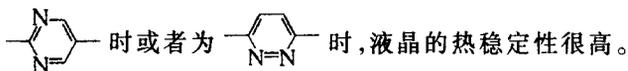
#### 7.4.2 影响液晶特性的结构因素

液晶的平行排列稳定性、相变温度(热稳定性)或液晶分子的介电各向异性等物理特性与其化学结构密切相关。呈细长棒状或平面的结构对分子的平行排列有利,而分子内的极性基团和易极化的原子团则关系到分子间的相互作用,进而影响其相变温度。

##### 1. 中心团的功能

中心团在保持液晶分子直线性方面具有重要作用,所以多为由共轭性原子团来连接两个苯环的结构。例如,当中心团  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-$  中的 X 为亚甲基或氧时,或为次丙基或次戊基时,因为都不能保持整个分子的直线性,故不能呈液晶相;X 为偶数碳原子的次乙基或次丁基时,则可呈液晶相,但后者因含碳原子数较多致使 X 的弯曲性增大,还会使苯环间距增大而致使整个分子极化率的各向异性的性能下降,热稳定性下降。X 中导入较易旋转的醚键,如  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  键,  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$  键或难于共轭的  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  键时,液晶的热稳定性也有下降的趋势。

中心团的极性,有助于液晶的热稳定性增加。例如当 X 为



##### 2. 取代基的功能

在作为液晶化合物的苯环上连接取代基时,要考虑到其立体效应和极性效应。

立体效应是指由于导入取代基分子变大,分子间的距离增加而致其相互作用力下降,其结果是液晶的热稳定性下降,其下降的程度随着取代基空间尺寸的增加而增大,且这种立体效应对于近晶型液晶的出现是很不利的,因为与向列型液晶相比,近晶型液晶需要更强的分子侧面之间的相互作用力。

极性效应则是指偶极子之间的相互作用。具有偶极子或具有极性的取代基会影响到整个分子的极性,如果其结果是起到增加分子间引力的作用,那么液晶的热稳定性就会增加。

向列相的热稳定性主要受立体效应的影响,而近晶相的热稳定性却依赖于立体效应和极性效应的综合结果,当取代基的偶极矩很大时,取代基的立体效应就减少,近晶相的热稳定性就大。图

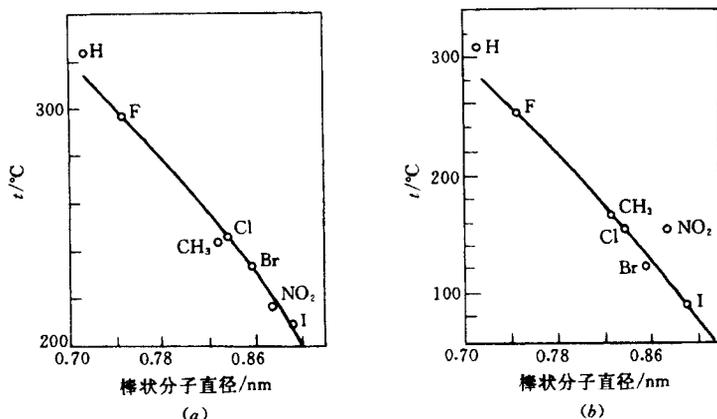
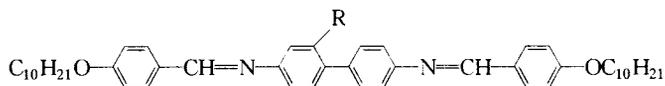


图 7-13 2-取代-4,4'-二-(癸氧基苯亚胺基)联苯的相转变点与取代基的关系  
(a)向列相—液相的转变点;(b)近晶相—向列相的转变点

7-13 即为一例。在 4,4'-二-(癸氧基苯亚甲基)联苯的联苯环 2 位上导入取代基 R, 随着 R 空间尺寸的增加向列相的热稳定性下降[图 7-13(a)]; 近晶相的热稳定性与取代基的关系呈大致相同的趋势, 但  $-\text{NO}_2$  基偶极子的相互作用极强, 而限制了近晶相热稳定性的下降[图 7-13(b)]。

### 3. 末端基的功能

在液晶分子中心团上键合的两个末端基通常是直链式烷基、烷氧基或烷氧基酯。随着液晶分子末端上烷链变长, 整个分子的极化率增加, 因而使分子侧面之间的诱导力和色散力增强, 而在分子长轴方向上由于永久偶极子或极性很强的中心团被烷基所隔, 其烷链越长, 则分子末端间相互作用越, 因此, 依赖分子末端间相互作用的向列相的热稳定性随链的变长而下降, 但分子侧面间的相互作用则相对增强, 就容易出现近晶相, 且其热稳定性也有上升趋势。总之, 在液晶分子中当烷链较短时一般只能得到向列相; 中等长度时可得到近晶相和向列相; 更长时则只能得到近晶相。在一个液晶分子的末端接上极性很大的氰基时, 主要是在分子长轴方向上带来很大的介电各向异性, 但也影响到整个分子的永久偶极矩及极化特性, 进而可改变由液晶相到液相的相变点温度。

## 7.4.3 液晶的性质与应用

### 1. 物理功能的利用

液晶的物理功能主要用于显示和软件的复制方面、检测器和传感器方面等。显示主要利用液晶的电光效应、热效应, 个别情况也利用液晶的光化学效应。复制除了利用液晶的热效应外, 还利用其切变力的效应、胆甾型液晶吸收气体后颜色的变化以及光生伏特效应等。

液晶的电光效应是指其在施加的电场作用下, 由于本身电导率的各向异性的缘故, 会发生分子轴排列的变化和分子的流动, 导致其光学特性的变化。电光效应还包括伴随有电荷流动的电流效应和只响应电场而产生的电场效应。电流效应是一种动态散射效

应,当施加于液晶盒上的电压超过某一定值时,液晶分子产生紊乱运动,盒内液晶的折射率随时间而变化,因而会使外界的人射光发生散射效应。根据液晶引起动态散射后,在除去电压后是否仍然有光散射现象,动态散射效应又分为无存贮效应和存贮效应两种。电场效应包括扭曲向列型效应、电控双折射效应、相变效应和宾主效应等。使液晶的分子轴平行于电极板排列并从一个电极面到另一个电极面轴的方向扭转 90 度,当分子轴方向的介电系数较大时,入射光将沿着分子轴方向转播,若在液晶盒前后放置与偏振光轴互相平行的起偏振片和检偏振片时,则因液晶盒使入射光的偏振光轴旋转 90 度,而使光进入检偏振片时,因为偏振光轴互相垂直而不能通过,使液晶盒不透明;施加高于一定值的电场时,所有的液晶分子轴均取平行于电场方向排列,入射光的偏振光轴几乎不再旋转,而使入射光无阻地通过,则液晶盒呈透明状态,这就是液晶盒的扭曲向列型效应。对液晶盒施加电场使液晶排列方向发生变化而使按照一定的偏振方向入射的光在液晶中发生双折射,即既产生不发生折射的光线(称为寻常光),又产生发生折射的光线(称为非寻常光),这就是电控双折射效应。某些胆甾型液晶或者胆甾型、向列型液晶的混合液晶存在着从胆甾型到向列型和从向列型到胆甾型的不同的相变电压,因此在向液晶盒施加电压时,会使液晶盒从乳白色变成透明的,这就是相变效应。将多色染料(染料分子的方向不同,使得透射的颜色也不同的染料)与液晶混合,利用液晶分子在外界电场下改变其方向的特性来改变染料分子的取向,从而使用外加电场就能改变其液晶盒的颜色,这就是液晶盒的宾(染料)主(液晶)效应。

液晶温度变化扰乱了液晶分子的排列而使其光学性能发生变化的现象称为热光效应;在施加电场的同时改变液晶的温度,也可使液晶的光学性能发生变化的现象称为电热光效应;

具有永久偶极子的液晶分子被强制按着某个取向排列时,会产生一些形变和电位移,这就是压电效应。光照射向列型液晶时

会产生电动势,这就是光生伏特效应,其电动势的大小与光强度成正比。

所谓液晶的光学是指某些液晶混合物,如胆甾醇壬酸酯和胆甾碘或胆甾溴的混合物,在受到紫外光照射时会产生光分解,使碘或溴离子游离出来而使具有某种液晶分子排列取向的液晶颜色发生变化,由此可以得到图像记录。胆甾型液晶吸附极微量的化学物质可以灵敏地引起其颜色的变化则可以用于极痕量物质的测定。

## 2. 化学功能的利用

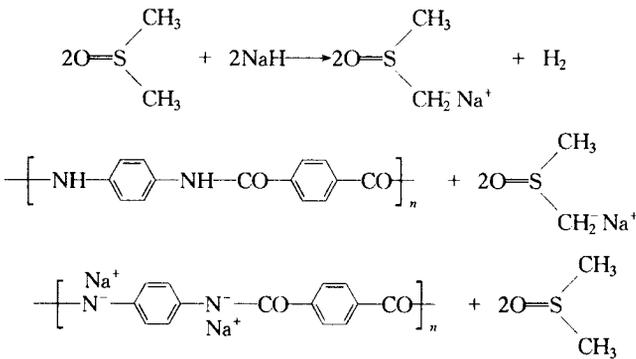
把由双亲性分子缔合体构成的液晶作为生活用品加以利用主要是利用其乳化作用。肥皂、洗涤剂已为大家所熟知,经液晶乳化的化妆品可使乳化后的粒子比普通乳化膏的更细,所以当化妆品涂在皮肤上时,粒子间的间隔小,可获得一种流畅轻快的乳液感觉,比普通的乳化膏更易涂匀;且近晶相含有较多水分,使由液晶乳化制得的乳膏和乳液具有保持角质层水分的能力比较高;界面活性剂全部参与了液晶的形成,所以用非常少的界面活性剂就能实现稳定的乳化状态。

我们这里讨论重点再放在聚合物液晶。聚合物液晶根据其介晶基团所在位置的不同可分为主链聚合物液晶和侧链聚合物液晶,它们共有的突出特点是在力场中容易发生分子链的取向作用。因此,让聚合物液晶流体流过喷丝孔、模口或流道,即使在很低剪切速率下获得的取向,就可能制得高强度、高模量的纤维、薄膜和模塑制品。例如,聚对苯二甲酸对苯二胺的浓硫酸溶液在其质量浓度大于9.5%时为各相异性的液晶态,用质量浓度~20%的这种溶液通过喷丝孔挤出到1℃的水凝固溶液中冷却固化,或在65℃下干燥或继而在550℃下进一步拉伸0.5%,便可得到高强度、高模量的聚对苯二甲酸对苯二胺纤维。这种纤维的密度只有钢丝的1/5,比强度却为钢丝的6~7倍,比模量为钢丝的2~3倍,其高低温性能都比较好,对橡胶有良好的亲和性,是一种综合

性能优异的轮胎帘子线材料。由它制成的绳索,则用于油田装备、宇航及气象等方面,也可用作直升飞机的吊绳、电线支撑线、抛锚绳、潜水装置和海底电视电缆等。利用它的防弹能力是钢的5倍左右,可制防弹背心,制成的防护装置不仅能防御常规弹药对通讯设备、电子装置、武器指挥系统和人员等的伤害,而且能抗御化学、生物、原子武器的冲击波和热辐射。

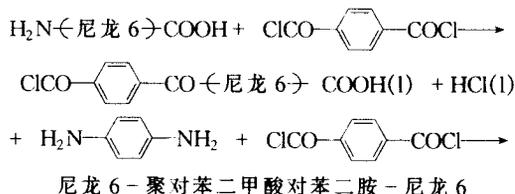
利用聚合物液晶可以制得分子复合材料。所谓分子复合材料是将刚性棒状分子聚合物分散到柔性链分子基体中,使它们尽可能地达到分子分散的水平。它的产生是直接纤维增强复合材料的基本原理延伸到分子水平。这种材料的制备一般有共沉淀、悬浮和共聚合等方法。刚性分子可选用酰胺类聚合物或全芳环棒状聚合物;柔性链基体要能以分子水平分散刚性棒状分子,且两组分之间的分子表面要有很强的粘结作用。

共沉淀方法是将棒状聚合物与柔性链聚合物溶解在共同的溶剂中,在低于液晶形成的临界浓度下沉淀。因此,最重要的是寻找一种能溶解这两种聚合物的溶剂。二甲亚砜对各种柔性链聚合物的溶解力很强,令其与氢氧化钠反应形成钠甲基磺酰基阴离子就可以溶解聚对苯二甲酸对苯二胺,溶解过程中钠离子取代氨基的质子:

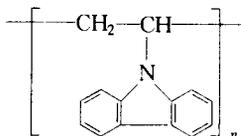


用悬浮法原则上难以制备理想结构的分子复合材料。用共聚

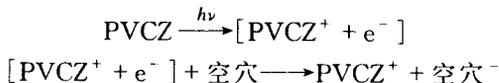
方法制备分子复合材料既可以达到均匀分散的效果,又能改进其表面的粘结性。例如尼龙6与对苯二酰氯、对苯二胺共聚合得到尼龙6-聚对苯二甲酸对二胺-尼龙6三嵌段共聚物:



聚合物液晶,特别是主链聚合物液晶具有一个突出特点是分子链容易在力场方向取向。当其用作石英玻璃光导纤维的包复材料时,可因聚合物取向而赋予石英玻璃丝高的强度和模量,且在取向方向上聚合物液晶的膨胀系数极低,以致为零,使光纤不会出现不规则弯曲,从而可使光信号传输损耗降低。某些聚合物液晶本身还具有光导性。例如聚乙烯吡唑(PVCZ):



它在吸收光能后处于激发态,在电场中离子化而产生正离子  $\text{PVCZ}^+$  和电子  $e^-$ ,  $\text{PVCZ}^+$  的作用如同电荷载流子,而电子则跳到空穴中去:



聚乙烯吡唑已大量用于电子照相和静电复印。静电复印的原理是由电晕在暗处放电涂覆在金属导电支持层上的聚合物液晶带电[图7-14(a)],然后将要复印或要成像的物体放在光电导聚合物的上面,经过曝光,使光照部分放电而得到静电潜像[图7-14(b)],继而喷洒带正电荷炭粉[图7-14(c)],最后转移炭粉到带负电荷的纸上,光通过部分因电阻下降而没有炭粉吸附,因而得以

成像或复制[图 7-14(d)]。

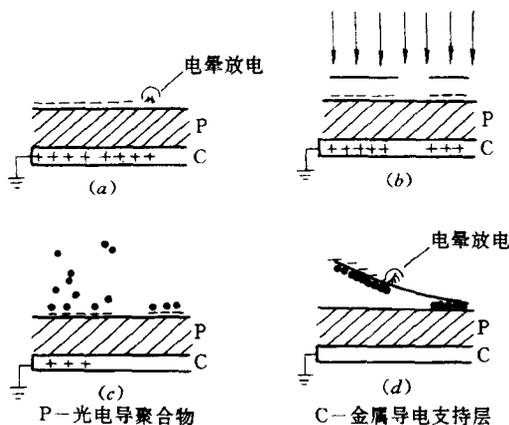


图 7-14 静电复印示意图

聚乙烯吡唑与热塑性薄膜复合,还可制得光导热塑全息记录材料,即在充电曝光后再经一次充电,然后加热显影,这时由于热塑性树脂受热时软化,受带电区放电的压力而产生凹陷成型,如用激光曝光则可制得光导热塑全息记录材料。

顺便指出,聚合物液晶的电光学效应也同样使它成为光学记录、贮存和显示材料,它还有许多低分子液晶所不及的优点,如要得到适当的散射织构液晶也无须特别的排列处理,不需掺入其他离子便可产生动态散射效应等等。

## 7.5 超导材料

1911年,荷兰发明氮液化器的昂尼斯(H. K. Onnes)偶然发现,在液氮温度(4.2K)下,汞的电阻突然消失,这种现象被称为超导。但是,象汞这样金属的超导状态在很弱的磁场中就会被破坏。进一步的研究表明,要成为超导状态,温度  $T$ , 磁场强度  $H$  和电流密度  $J$  都必须分别处于临界温度  $T_c$ 、临界磁场强度  $H_c$  和临界电

流密度  $J_c$  以下。如图 7-15 所示,在  $T-H-J$  坐标空间中有一个临界面,其内部就是超导状态。临界条件下具有超导性的物质称为超导材料或超导体。

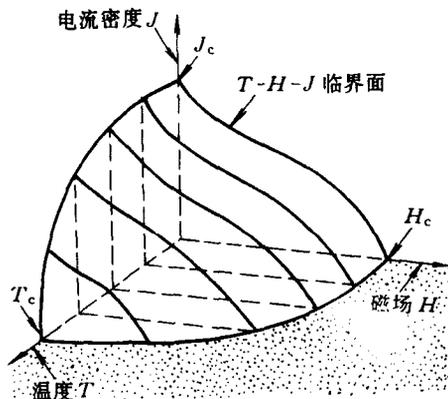


图 7-15 超导状态的  $T-H-J$  临界面(曲面内:超导状态;曲面外:正常状态)

50 年代后期,发现超导状态的温度提高,而且发现了能产生强磁场的银及钒的合金和化合物,促使超导现象的应用登上了科技舞台。由于电阻近于  $0\Omega$ ,在超导体内流动的电流将没有损耗,这样,很细的导线就可以通过很强的电流,可产生很强的磁场。问题是它必须在液氮温度下工作,液氮的价格、供应和使用方式使得它的普遍应用受到了严格的限制。即使如此,超导磁体仍大量被使用于加速器、聚变装置、核磁共振和磁分析等仪器上。例如美国费密实验室用了 1 000 多个超导磁体,每年的液氮费用高达 500 万美元,但因此而节省的电力为 18 500 万美元;美国于 1990 年建成的周长为 83km 的超级质子对撞机使用 10 000 个超导磁体,每年可节省电力 6 亿美元;超导核磁共振层析仪能给出人体任一部位的剖面图,其分辨本领远远超过 X 射线或超声层析仪,是现代高级医院重要的诊断设备之一。

液氮无论在价格、来源和制备上,都比液氦具有大得多的优

势,因此,能够在液氮沸点(77K)以上的温区呈现超导性质的材料,即高临界温度超导体(简称高温超导)是科学家长期来一直梦寐以求的材料。但是,经过无数次的努力,直到1986年上半年,能得到的最好的材料仍然是1973年发现的 $T_c = 23.2\text{K}$ 的 $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ,也就是说,自1911年至1986年经过了75年的奋斗,超导材料的 $T_c$ 只提高了19K,有的理论家还预言 $T_c$ 不会超过40K。

### 7.5.1 高临界温度的氧化物超导体

1986年1月,瑞士苏黎世国际商用机器公司(IBM)的米勒(K. A. Müller)和贝德诺兹(J. G. Bednorz)在Ba, La和Cu的硝酸盐水溶液中,加入草酸水溶液作沉淀剂,形成相对应的草酸盐沉淀物,然后在900℃加热5h使沉淀物分解并进行固态反应,将反应产物压块后再在900℃烧结,得到Ba-La-Cu-O系氧化物材料(简称BLCO)。在测定其低温性能时,意外地发现在30K时出现超导性转变,到达13K时电阻下降至零(图7-16)。虽然他们多次重复实验证实这一结果,但他们在1986年4月发表这一发现的论文并没有得到应有的重视。1986年12月,在美国波士顿的一次学术讨论会上,日本东京大学和美国休斯顿大学都宣布,重复做出同样的实验结果,才开始一场席卷全球的“超导热”。

中国科学院首次在世界上公布了钡-铕-铜-氧体系,临界温度 $T_c = 93\text{K}$ 。可以说,从一开始中国高温超导材料的研究就居世界的前列。80年代末期以来,中国高温超导材料的研究和应用方面一直处在世界先进水平。超导材料研究进展在75天之内超过以往75年的数倍,在液氮温度下使用的超导体的梦想成为现实。这一发现,被誉为超导研究史上“划时代的成就”、“新的里程碑”,是本世纪科学史上的一个重大突破。

此后,又有一些研究宣布发现一些 $T_c$ 更高的氧化物超导体。诸如Bi, Sr, Ca, Cu和O; Tl, Ba, Ca, Cu和O组成的材料。中国科技大学研制的Bi, Pb, Sb, Sr, Ca, Cu和O的超导体, $T_c = 132\text{K}$ ,被认为是目前世界上临界温度最高的超导体。

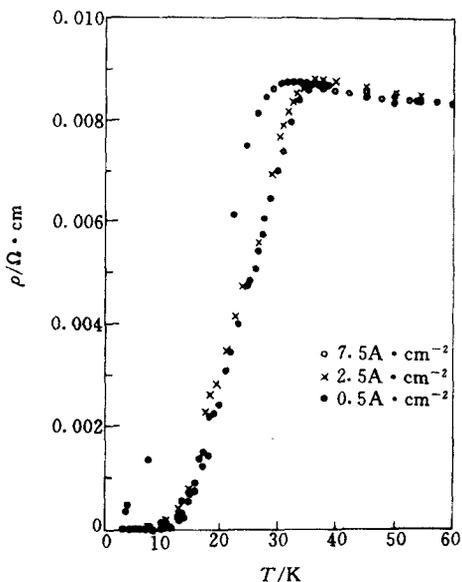


图 7-16 BLCO 电阻随温度的变化曲线图

氧化物超导材料制备较为容易,不需用大量专用设备。以钇、钡、铜的氧化物超导体(YBCO)为例,取 Y:Ba:Cu = 1:2:3(原子比)的高纯氧化钇( $Y_2O_3$ )、碳酸钡( $BaCO_3$ )和氧化亚铜( $Cu_2O$ ),在玛瑙研钵中充分共磨至细,然后于模子中压结,置入刚玉坩埚,在通有纯氧的管状炉中煅烧,就可以得到  $T_c = 85 \sim 91K$  的黑色超导材料。如果将它再次破碎、压结和煅烧,则性能会更好。除煅烧温度和时间外,煅烧气氛也很重要:氧气优于空气、氩气、氮气和真空,流动的氧气优于静止的氧气。在一定范围内元素的配比却对  $T_c$  影响不大,如原子比为  $(Y + Ba):Cu = 1 \sim 2$  的情况下,Y 的含量为 15%~40% 都能得到  $T_c$  为 90K 左右的超导体。进一步分析表明,在这类名义成分各异的超导体中,实际产生主要超导作用的

是  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$  相 (简称 A 相), 这种 A 相能在煅烧过程中自动形成。较早国外报道 A 相呈立方钙钛矿或四方层状结构, 但中国科学院物理研究所研究结果对此持否定结论, 认为它是属于一种赝四方结构; 中国科学院上海硅酸盐研究所确定出其结构, 如图 7-17 所示。

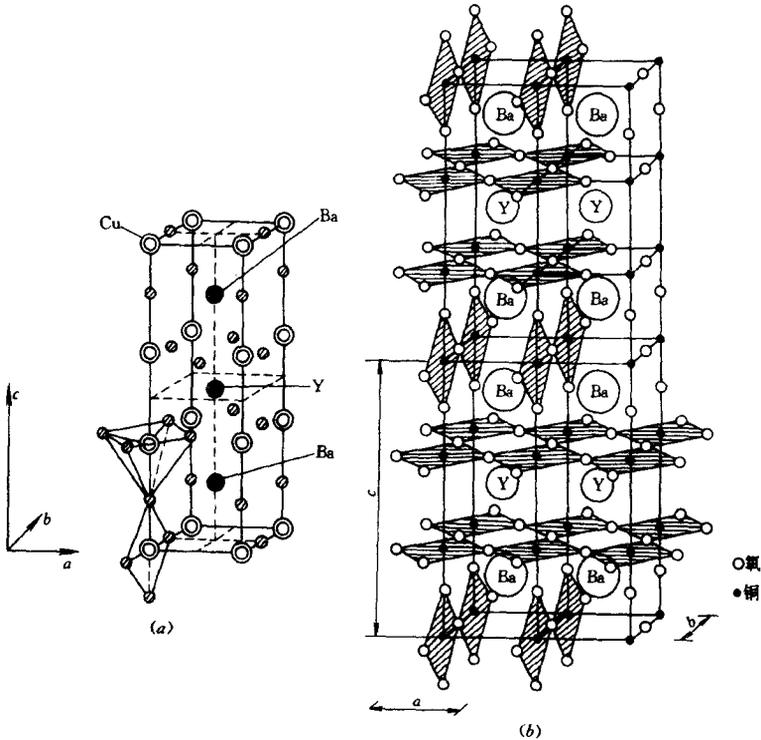


图 7-17 钇、钡、铜的氧化物超导体晶体结构图  
 (a) Cu—O 构成的结构单元,  $CuO_5$  的“金字塔”和  $CuO_3$  的四边形;  
 (b) 二维的 Cu—O 层和一维的 Cu—O 带 (或 Cu—O 链), 一般认为后者对超导起重要作用

自从 1911 年以来,人们为阐明超导现象的努力从未停止过。1957 年,三位物理学家巴丁(J. Bardeen)、库珀(L. N. Cooper)和施里弗(J. R. Schrieffer)提出了一种电子-声子的弱耦合理论(即 BCS 理论),能完善地解释低温超导现象,并因此于 1972 年获得了诺贝尔物理学奖。弱耦合理论认为,在临界点以下,在构成超导体晶体结构的原子振动的帮助下,电子形成所谓的库珀对。这些配对电子彼此无排斥现象,而是成对地运动。库珀对在超导体的晶格中穿行时不受阻碍,因此没有任何阻力。但是,运用弱耦合理论解释高  $T_c$  氧化物超导体遇到了困难,于是又有许多试图阐述高温超导的理论模型被提了出来。许多研究工作者认为,高温超导与超导体不寻常的晶体结构有关。这些材料中的铜原子和氧原子共同构成许多平面层(可看成几何平面)。在晶格的每一个砌块中都有一层或多层这种铜-氧层,层数越多,临界温度就越高;而其他元素的原子则构成砌块的其余部分。当这些砌块象一副纸牌那样堆叠在一起时,便填满了整个晶体。

### 7.5.2 $M_xC_{60}$ 超导体

1984 年,罗尔芬(E. A. Rohlfing)用 530nm 的短脉冲高功率激光使石墨蒸发并形成碳的原子簇(Cluster),然后用脉冲氦气将这些原子簇吹入真空并以 ArF 激光使其电离成为正一价离子,再用飞行时间质谱仪(FTMS)检测原子簇  $C_n^+$  ( $n = 1 \sim 200$ ) 相对丰度,发现存在  $n = 60$  的幻数。1985 年克罗托(H. W. Kroto)等重复了上述实验,特别细心调节从超声喷嘴里吹出氦气的压力,并安排可令簇之间有相互碰撞的空间,以使得簇体系更加接近于热平衡状态,因而稳定的原子簇有更大的丰度,终于见到了  $C_{60}^+$  的讯号。但直到 1990 年,仍然只能由飞行时间质谱仪检查到  $C_{60}$  的存在,而无法收集到适量的样品。尔后,克拉奇梅(Kratschmer)等使用一种电弧装置,才使  $C_{60}$  的制备有了新进展,可以日产 100mg 至数克的  $C_{60}$ ;氦气压力调节在适当水平, $C_{60}$  的产率可达到烟灰的 10% 左右。

要对  $C_{60}$  进行严格的实验工作, 必须将样品中的少数  $C_{70}$  分离出去。目前采用的色谱仪分离方法已能得到 99.9% 纯度的  $C_{60}$ 。中国科学院化学研究所和北京大学化学系都达到了这样的水平。

实验证明,  $C_{60}$  为芳香族有机分子, 能溶解于苯、甲苯、 $CS_2$  等溶剂中。在  $1 \times 10^5$  Pa 压力下,  $C_{60}$  在  $400^\circ C$  开始升华, 当沉积在较冷的表面时, 仍为  $C_{60}$ , 甚至在用冲击波携带以高速度碰撞金属表面时, 也不改变其分子结构, 可见它是十分稳定的分子。但  $C_{60}$  在  $450^\circ C$  的空气中开始燃烧, 据估计它的内聚能比金刚石或石墨以每一个碳原子计算的要小 0.4 eV。  $C_{60}$  的第一电子亲和能约为 2.6 eV, 故常有一定比例的  $C_{60}^-$  存在; 而它的第二电子亲和能则甚微弱, 仅约 0.1 eV。  $C_{60}^{2-}$  存在的寿命仅约  $10^{-3}$  s, 但尚能在飞行时间质谱仪中查觉到。

单个  $C_{60}$  分子的对称性很高, 仅次于球对称。鉴于稳定的  $C_n$  不应有悬键存在, 因而  $C_{60}$  必然是由石墨含有一个或几个六角环的小碎片卷联而成。理论上分析,  $C_{60}$  的结构应为 20 个正六角环和 12 个正五角环拼成的近似球状的 32 面体, 其 60 个顶角上每个都有一个碳原子, 而每个六角环都类似一个苯环, C 与 C 之间以  $sp^3$  杂化轨道形成共轭双键, 而在近似球状的笼内笼外都围着  $\pi$  电子云, 是一个单纯由 C 元素结合而成的稳定分子, 具有大共轭双键, 因而具有芳香族化合物的共性。人们常把它描绘为平截正 20 面体而形成的 32 面体。正 20 面体含有 20 个正三角形面, 每一个顶角为 5 个正三角形面的顶点, 共有 12 个顶角。所谓平截正 20 面体是在每一个顶角下正三角形的  $1/3$  处, 通过一平面截去邻近的正五角锥, 露出一个正五角形面。平截去掉 12 个五角之后, 每一顶角形成为正六角形面, 故所得的 32 面体由 12 个正五角形面和 20 个正六角形面围成, 每一顶角是两个正六角环和一个正五角环的聚会点, 两者的内角分别为  $120^\circ$  和  $180^\circ$ , 因之顶角向外突出。显而易见,  $C_{60}$  的每个碳原子都处于等价的位置, 如图 7-18 所示。

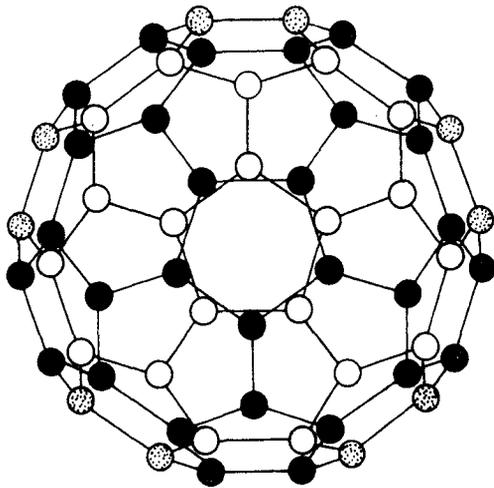


图 7-18 C<sub>60</sub>分子结构图

固态 C<sub>60</sub> 的晶体结构已由 X 射线粉末衍射和小晶粒形态习性的观测定为面心立方结构, 晶格参数  $a = 1.420\text{nm}$ , 每个立方单胞中有 4 个 C<sub>60</sub> 分子, 分别占据顶角和面心位置。C<sub>60</sub> 之间主要以范德华力相结合。

实验证明, 掺入金属元素的 C<sub>60</sub> 晶体呈现超导性, 且有较高的  $T_c$ 。掺入碱金属的固态 C<sub>60</sub> 常温下为金属导体, 低温下呈超导性。例如,  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ ,  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ ,  $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ ,  $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$  和  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  等的  $T_c$  分别为 18K, 28K, 30K, 33K 和 30K。但  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  不稳定, 在 1~2 小时后可变为绝缘体。研究得较多的是  $\text{K}_x\text{C}_{60}$ 。其超导转变温度先随着  $x$  由 0 增加而上升, 当  $x=3$  时达到最大, 尔后却随  $x$  的继续增加而下降, 至  $x=6$  时变为绝缘体。X 射线衍射分析结果表明, 掺入到呈面心立方结构 C<sub>60</sub> 中的金属元素位于其四面体与八面体两种间隙位上,  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  等的金属元素正好充满 C<sub>60</sub> 的这两种间隙。由于 C<sub>60</sub> 的电子亲和力强, 形成电子转移体系, K 的外层价电子进入了由  $\pi$  电子最低未占领分子轨道所形成的晶体导带。当  $x=3$  时, 导带

中传导电子的有效密度达到最高。 $x=6$  时则导带已被填满,出现绝缘状态。 $\text{Cs}$  离子半径偏大, $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  倾向于分解为多畴的  $\text{C}_{60}$  和  $\text{Cs}_6\text{C}_{60}$  两相,而二者均无超导性。

目前一般相信,在弱耦合理论的框架内可以阐明  $\text{M}_3\text{C}_{60}$  的超导性,但尚未作出具体计算。

由于  $\text{M}_x\text{C}_{60}$  类超导体(特别是  $\text{M}$  为碱金属时)需要惰性气氛保护,且  $T_c$  仍停留在液氮温区,一般认为难以替代高  $T_c$  的氧化物超导体。

### 7.5.3 超导材料的应用前景

目前,“室温超导”固然仍是不少科学家追求的目标,但工业界也不失时机地抓紧在液氮温度下工作的超导材料的开发利用。按体积计,液氮的价格仅为液氦的  $0.5\% \sim 1\%$ ,且蒸发速率仅为液氦的  $1/10$ ,其容器只要采用泡沫塑料绝热就足够了,而不像液氮容器需要多层的隔套容器作绝热保护。总体评价结果认为,使用液氮装置的价格只有液氦的  $1/1000$ ,这就为超导材料的应用创造一个十分有利的前提。预期可在以下几个方面得到重要应用。

#### 1. 在能量的产生、传输和储存方面

通常使用的铜线,其传输损耗为  $3\% \sim 15\%$ ,以超导材料作为远距离输电导线,则无电阻损耗。以液氮为致冷剂,敷设在从美国西海岸到东海岸的实用电力网已是切实可行,从而使美国的电力部门有可能关闭 50 个原是为了避免远距离传输电力而建立的发电厂。当今的发电机以铜线绕制成的电磁体产生磁场,也因铜线的损耗无谓地产生热量,而使用超导线圈,其电机效率自然提高。据美国能源部 1988 年发布的一份材料称,使用超导线圈可以减少发电机的能量损失的  $80\%$ 。

用超导材料作远距离输电,而使不必采用高压的原子能发电站可以建到远离人口密集的地方而且更为安全。大型超导磁体还可以作为未来能源的核聚变装置而来约束氘、氚离子的强磁场,这两种类型的氢原子的原子核最终可以在反应堆内被加热升温直至

发生聚合核反应而释放出额外的热量,后者可以被收集起来用于产生电力。

在能量储存方面,有人计算,30T的磁体相当于 $4 \times 10^8 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ ,因此可与电池相匹敌。

## 2. 在运输方面

人们谈得最多的是正在实验中的磁浮列车,由于其车身被强大的磁场托举起来悬浮在轨道的上方,没有轮轴以及车轮与轨道间的摩擦所产生的阻力,因而要比传统列车快得多。日本在1979年研制一辆使用了以液氮冷却的超导磁体的磁悬浮列车,时速曾达到 $517 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 。如能进一步得到室温超导体,则可制成磁悬浮的汽车。

## 3. 在电子器件方面

最先通过使用新型超导体技术而得到改进的很可能包含计算机和其他电子设备。要让电子设备工作得更快、体积更小、功能更多,关键之一是设法把许多电路集中制作在一块微型芯片上。但是,电路安排得越紧密,电路工作时产生的热量就越难以散逸。产热极少或根本没有产热的超导电路就自然不存在这一困难。尽管1987年美国加州国际商用机器公司和斯坦福大学就已经研制了以氧化物超导材料制成的实验性电路,但离真正实用产品还有相当距离,因为氧化物超导材料脆性大,难以制成柔软的导线。超导体可在很弱的磁场信号下得到很强的电流变化,所以第一步更可能的是制作开关管。

## 4. 在仪器、传感器和医学诊断方面

超导磁体是磁共振成像仪的关键部件,磁共振成像仪用于医疗诊断,病人无需受到X射线或其他辐射而得到人体内部器官的图像。如果其超导磁体实现液氮致冷机冷却,则磁共振成像仪便可能得到推广应用,为人类造福。利用超导量子干涉器件可以测量人体的极微弱磁场,以提供早期病变的信息,如果这种器件可在液氮下工作,则探头可更靠近人体,因而分辨率更好。

## 5. 在宇航和空间探索方面

首先可以作为性能极为良好的磁屏蔽;其次可作为天线;还可利用超导材料在航天飞机上做微重力试验。

## 6. 在军事方面

可制作大功率的电磁砲,用以击毁入侵的导弹,在大幅度地降低成本后可望真正投入使用。

## 7. 在基础科学方面

在特强的磁场下可能发生料想不到的现象,同样体积的粒子加速器会因此而具有更高的能量,于是有可能找到一些新的粒子。

总之,高温超导材料在科学殿堂内又打开了一扇新的大门,有人认为是继电灯和集成电路之后的又一次革命性的贡献。

## 7.6 光导纤维

在光通信电话网中,利用送话器的麦克风把声音变为电信号,再由发光元件把电信号变成光信号,这种光信号由光导纤维传递到受话的一方,通过受光元件恢复成电信号,使受话器的话筒(扬声器)鸣叫。所谓光导纤维是细如毛发并可自由弯曲的导光材料。

### 7.6.1 光导原理

光导纤维由中心部位折射率高的芯纤和包敷此芯纤的低折射率护套构成。芯纤的作用是将始端入射的光线传输到终端,芯纤

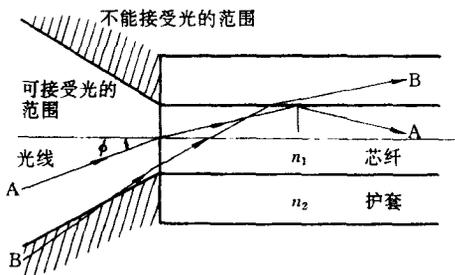


图 7-19 光纤接受与传输光线的原理图

与护套的交界边是折射率差的部位,构成光壁,使光线收笼在芯纤之中,保证芯纤的导光。其原理如图 7-19 所示。要使光线收笼在芯纤之中,就必须使入射的光线在光壁上发生全反射(如图中之光线 A);当入射光线与芯纤轴心所成的角度  $\phi$  大于光导纤维可接受的光的最大受光角  $\phi_c$  时,就发生如图中光线 B 向护套方向散射而无法实现光导。根据芯纤护套界面的全反射条件,可以求得

$$\phi_c = \sin^{-1} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \approx \sqrt{2n_1(n_1 - n_2)}$$

式中  $n_1$  和  $n_2$  分别为芯纤和护套的折射率。为了保证光传递过程的损耗尽可能地低,就要求芯纤的透光性能要尽可能地好。光纤的光损耗大体可分为材料固有的光损耗和由杂质及加工过程引起的外因性光损耗两类。材料固有的光损耗包括短波部分的瑞利散射与紫外吸收和长波部分的红外吸收。瑞利散射是由于保持热平衡的光波长数量级不同而引起折射率起伏造成的。它取决于材料的组成和凝固温度,在组成元素间无质量差、凝固温度低的情况下,折射率起伏也变小。紫外吸收是由电子在能带间跃迁引起的。红外吸收则是由组成离子共振引起的,由重离子构成的材料,离子间的结合力弱,较容易吸收波长较长的红外光。外因引起的光损耗有一OH基及Fe等杂质的吸收、由各种内部缺陷所引起的吸收及散射和由在纤维化过程中发生在芯线与护套界面处的微小起伏等因结构不规整而引起的散射。这些外因是由于原料中的杂质和制作过程的不够精良造成的,应该通过提高原料纯度、改善制造工艺来降低其光损耗。

### 7.6.2 石英光纤

石英光纤的组成以  $\text{SiO}_2$  为主,添加少量的  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  及 F 等以控制光纤的折射率。它具有资源十分丰富、化学性能极其稳定、膨胀系数小、容易在高温下加工且光纤的性能不随温度而改变等优点。为了使其损耗尽量地小,必须尽量降低纤维中过渡金属离子和羟基的含量。为此,必须把制造玻璃用的各种原料极为小

心地加以精制。在气体原料送入高温区后形成氧化物微粉并逐步沉积,加热堆积物便得到透明的、具有既定折射率分布的母体,再由母体拔成细丝而制得光纤。根据玻璃的沉积状态,有如图 7-20 所示的三种典型的制备方法。

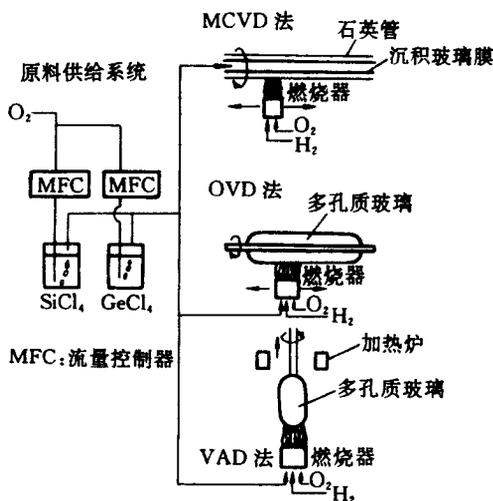


图 7-20 石英光纤母体材料的制备方法示意图

改进的化学沉积法(Modified - CVD)是在预先准备好的石英玻璃管外侧用氢氧焰加热到  $1\ 200\sim 1\ 400^{\circ}\text{C}$ ,并向管内吹进  $\text{SiCl}_4$  等气体原料,由于同时有氧气送入,因此通过下列反应:



形成的氧化物粘在石英玻璃管的内壁上并立即熔化形成玻璃膜。氢氧焰沿管的轴向从原料气体喷射流的上游向下游反复移动,即形成与移动次数相等的沉积层层数的玻璃膜,通过控制每一玻璃层中  $\text{GeO}_2$  的添加量,即可构成既定的折射率分布。待玻璃膜沉积厚度约为  $1\text{mm}$  后,提高氢氧焰温度将石英管加热到  $1\ 700^{\circ}\text{C}$ ,使其软化变成实心,便得到母体材料。

气相外延沉积法(OVD)是将  $\text{SiCl}_4$  等喷射入氢氧焰中,加水进行分解反应:



形成的氧化物微粉沉积在耐高温的中心材料周围。用这种方法可以获得类似于粉笔的多孔性玻璃体,然后再取出中心棒材加热,便可得到透明的母体材料。它的折射率分布也是通过控制每一玻璃层中  $\text{GeO}_2$  等的添加量来调节的。

气相轴向沉积法(VAD)与化学沉积法、气相外延沉积法沿径向进行玻璃沉积不同,它是沿轴向沉积的。它与气相外延沉积法相同,都是用氢氧焰获得氧化物粉末,再将这些粉末用氢氧焰从石英玻璃棒下端面喷吹沉积而获得多孔的玻璃母体。通过安装在其上方的电炉加热到  $1500^\circ\text{C}$ ,便得到透明的玻璃母体。氢氧燃烧器中有数个喷吹原料的喷嘴,通过各个喷嘴分别喷吹各种适当组成的原料,一次即可沿径向形成折射率分布。

母体材料在石墨电阻炉内加热到  $2100^\circ\text{C}$  后软化,由拔丝装置进行拔丝,可形成外径约为  $125\mu\text{m}$  的光纤。包覆厚度约为  $160\mu\text{m}$  的氨基甲酸乙酯和硅树脂包覆层,可减缓从侧面加在光纤上的各种载荷压力,还可以起到防止光损耗特性劣化的重要作用。

石英光纤的透明度可达到晴朗冬日空气的透明度,以公共通讯为主,广泛地用于各种通讯系统。

氧化物玻璃光纤除石英光纤外,还有多元氧化物,如  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  等光纤,其中含  $\text{SiO}_2$  为  $40\% \sim 70\%$ 。选定配方时,主要是能生成稳定状态的玻璃、具有优异的耐大气腐蚀和防水性能、容易获得高纯度的原料。多元氧化物光纤与石英光纤比,具有价格比较便宜、制造工艺和设备比较简单等优点。图 7-21 是制备多元氧化物光纤的双坩埚法示意图。将预先制备的具有既定组成的芯材与包覆层用的玻璃放入铂制的双坩埚内,加热到  $700 \sim 900^\circ\text{C}$ ,由下部拔丝而得到光纤。为了提高折射率,应加入  $\text{Tl}^+$ ,使其在刚要纤维化前发生  $\text{Tl}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$  离子交换。

与石英光纤相比,多元氧化物光纤的性能通常要差得多。

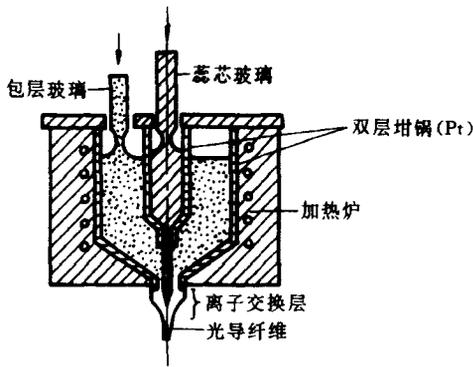


图 7-21 双坩埚法拉制多元氧化物光纤示意图

### 7.6.3 非氧化物光纤

非氧化物光纤有氟化物玻璃、硫族化合物玻璃和卤化物晶体三类。与氧化物光纤相比,非氧化物光纤由重离子组成,熔点较低,离子间结合力很弱,对红外线长波域的吸收是其光损耗中材料固有损耗特性。

氟化物玻璃光导纤维还是具有以上许多优点的。氟化物光纤基本组成为  $ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 (GdF_3)$  三元系,并添加  $NaF, CsF, AlF_3, PbF_2$  等。与现有的氧化物玻璃相比,氟化物玻璃稳定性较差,有晶体析出的倾向,因此制备成均质、光散射小的光纤有很大难度。从组成角度研究其稳定性、从追求高纯度并降低其光损耗是当前的重要课题。主要采用母体法制备氟化物光纤,即首先将称量好的原料投入金制坩埚内,在约  $900^{\circ}C$  下熔化,然后将熔体注入金属制的铸型中急骤冷却,就可以得到棒状玻璃。它的拔丝方法与氧化物玻璃相同,即将母体局部加热,由其下方拔出光纤。

除氟化物外,还有用  $ZnCl_2, KCl - BiCl_2, ZnBr_2$  等卤化物玻璃制备光纤的实例,但在玻璃的稳定性、耐潮解性等方面尚存在着许

多问题。

硫族化合物玻璃光纤的典型例子,如 As-S 及 As-Se 系。它的原料必须是高纯的,其中 S, Se 要预先蒸馏提纯, As, Ge 可采用半导体工业用的商品。在石英安培瓶内先合成具有既定组成比的玻璃,如  $As_{42}S_{58}$ ,  $As_{38}Ge_5Se_{57}$  等组成。从拔丝的加工性能和光损耗的特性出发,也能制出性能良好的光纤。光纤是采用母体法或采用双坩埚法制成的。

晶体光纤有多晶与单晶两类。单晶光纤如 CsBr, CsI 是离子键晶体化合物,通常由熔体生长制成。多晶光纤以 TiBrI 为代表,是通过加压使熔体由细直径管口挤出而形成的。晶体光纤在  $1\sim 10\ \mu\text{m}$  以上很宽的波长范围内是低损耗的,可用于波长为  $10.6\ \mu\text{m}$  的  $\text{CO}_2$  气体激光的传送。

#### 7.6.4 聚合物光纤

聚合物光纤由高折射率的均匀塑料芯和低折射率的塑料涂层组成,其特点是质量轻、韧性好、接受光的能力强,但耐温较低,一般不超过  $100^\circ\text{C}$ ,特殊处理后不超过  $200^\circ\text{C}$ ,化学稳定性较差。一般用于制作聚合物光纤的材料有聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯等。当波长为  $0.3\sim 0.6\ \mu\text{m}$  时,聚合物光纤的损耗是低的。它在汽车、飞机、通讯等部门应用,尤其是大量用于仪器间连接等短距离通讯,其使用方便、抗振耐用。1982 年日本采用重氮化技术制作聚甲基丙烯酸甲酯光纤,光的透过域可延伸到  $0.9\ \mu\text{m}$ ,其在  $0.65\sim 0.68\ \mu\text{m}$  波段的光损耗已下降到很小,是一种很有希望的激光通讯介质。

还有一类兼具成像作用的聚合物光纤,称为聚焦导光纤维,其焦距、像距、放大率和色差都是纤维长度的周期函数,只要截取适当的长度就能得到放大或缩小、正立或倒立的实像或虚像。它主要以邻苯二甲酸二烯丙酯-甲基丙烯酸甲酯、乙二醇双丙烯酸碳酸酯-三氟乙基甲基丙烯酸酯等共聚物为材料制成。

顺便指出,利用光在聚合物中能发生全反射的原理可制成导

光管。例如用聚甲基丙烯酸甲酯为内芯,外层包上一层含氟聚合物即可制成一种传输普通光线的导光管,在医疗上可用以观察内脏。

## 7.7 分离膜

任何一种膜由于能通过它的物质性能不同,通过的量有多有少,故具有分离物质的性能。分离膜是一种能有效选择分离提取所需物质的高功能膜,它必须兼备高的透过速率和高的分离系数。目前膜分离技术以其高效、节能和保护环境而广泛应用于饮料食品、医药卫生、生物技术、化工冶金、空气分离、环境等领域。

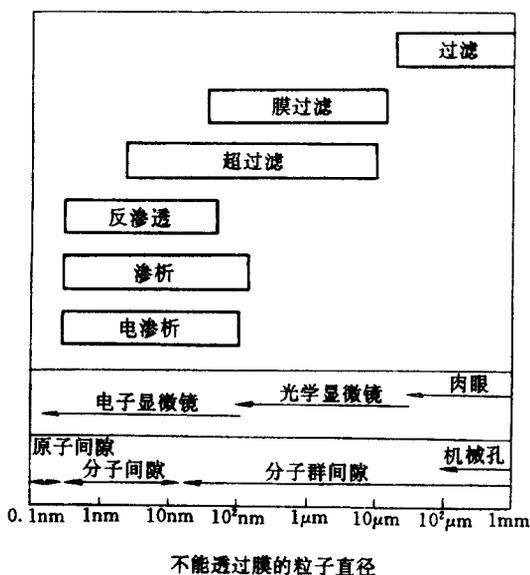


图 7-22 使用聚合物膜的各种分离操作及其适用范围图

根据分离膜中微细孔孔径的大小及其疏密性的不同,通常可以将膜大致分为致密膜、多孔膜和纤维质膜。致密膜中聚合物的

填充方式呈分子状,孔径为 $0\sim 1.5\text{nm}$ ,适于反渗透、渗析、电渗析等操作使用;多孔膜孔径 $5\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ,孔的大小就是胶体粒子的大小,适于超过滤、膜过滤等操作使用;纤维质膜孔径 $2\mu\text{m}$ 以上,相当于纸的二次结构,用于对更大分散质的过滤操作(见图7-22)。

### 7.7.1 致密膜

将聚合物溶于溶剂中,然后将其倾倒在适当的基底材料上让其流涎,待溶剂完全蒸发后即可得致密膜。致密膜的显微结构既与聚合物也与溶剂的性质密切相关。在聚合物-溶剂相互作用较大的情况下,就可以得到分子状分散的结构。而如果是聚合物-聚合物相互作用较大时,聚合物便在溶剂中缔合,溶液呈聚集状分散。聚合物在溶液中、尤其是即将从溶胶转化为凝胶之前在溶液中的分散情况,对于转化后凝胶中聚合物的配置方式有重大影响。例如作膜材料广泛使用的纤维素衍生物因其分子链本身是刚性的,加上功能团的极性而使其分子间力变得特别强,因而本能地具有结晶倾向;而在分子链上有较大的葡萄糖残基存在和功能团间有分子内氢键存在,则使其分子难以弯曲而呈棒状形态。纤维素衍生物的溶解性取决于取代度、取代基分布、功能团性质、聚合物-溶剂相互作用的强度、温度等诸多因素,而以中等取代度的衍生物为最大。因为在这种取代度条件下,羟基与取代基妨碍了分子间、特别是分子内的缔合,从而能抑制结晶的形成。取代度极小或极大,结晶化就比较好。相对分子质量和浓度增大、溶液粘度增大,分子的易动性变差,其结晶度随之减小。脱溶剂速度增大,在溶剂分子从亲和溶剂的极性基团脱离时,该基团会形成分子内的以及较少量分子间的表观交联,这有利于凝胶的形成,最终会导致微晶尺寸变小、结晶度变大,使膜的密度提高。溶剂蒸气压和相对湿度等环境气氛因素会影响脱溶剂速度,因而也影响膜的有孔性和透过性。为了调整致密膜的结构和机能,可在高于玻璃化温度的温度下进行退火,使其微晶的大小和结晶度得以提高。

反渗透膜是一种非对称膜,它是将聚合物溶液流涎在基底材

料上,经某种程度脱溶剂之后,使之在非溶剂中凝固而成的膜。这种膜表皮层厚度约为数百纳米,呈致密膜结构,是决定其分离性能的关键部位,表皮层厚度越薄,其透过速率也越大。

将5%左右的聚合物溶液注加于水面上,以定速将凝胶化后的膜在水面上拉开的方式调节膜厚,或者将玻璃板放入3%~20%的聚合物溶液后,再以 $0.1\sim 0.9\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度将玻璃板缓慢地吊上来,都可以制造膜厚 $5\sim 5000\text{nm}$ 的致密膜,称为超薄膜。超薄膜的孔半径约为 $0.9\sim 2\text{nm}$ ,用于反渗透,是一种对称膜,膜超薄效率越高。

但是超薄膜很难单独使用,一般是将其装得多孔质基底材料上使用,这样制得的复合膜其结构模式类似于反渗透用的非对称膜。

### 7.7.2 多孔膜

致密膜的孔隙容积值很小,不具备特征性的孔结构,溶质分子主要是借助于链段的协同运动渗透穿过聚合物链的分子间隙。而当空隙体积超过40%时,它们就可以互相连结在一起而形成孔。将致密膜浸泡在溶胀剂中,然后以非溶剂替代溶胀剂便可制作成多孔膜;用核裂变产物产生的高能辐射轰击密集膜,其离子化的结果会导致聚合物链的断裂,可以制成具有均匀的直孔结构的膜。但是,多孔膜更多的是利用其凝聚作用由聚合物溶液制作的。

由溶液制作致密膜时,在结构被固定前就将溶剂完全蒸发掉;但由溶液制作多孔膜时,要在完全干燥之前使其结构显示出来,也就是说,在溶胶转化成凝胶之前,就要使开始是均匀的溶液随着溶剂的部分蒸发而发生凝聚,生成的凝聚滴与基质溶液产生相分离,凝聚滴形成为凝胶,其膜孔分别来源于网络孔、聚集体孔和相分离孔。

由于在成膜过程中聚合物聚集体必然要发生脱溶剂作用,且由于溶剂大多是从无电解质添加剂存在的网络部分失去的,因此,在无电解质存在的聚合物网络部分中的聚合物链段就会互相接

近,在聚合物固化时形成结晶区;而在有电解质存在的聚合物网络部分,由于电解质的溶剂化作用,溶剂被强烈地保留下来,当聚合物固化时这些部分就形成无定形区,在冷浸时由于水挤入了聚合物网络的无定形区而形成网络孔。在铸膜液中聚合物聚集体的尺寸只有在稀溶液中聚合物聚集体尺寸的  $1/3$ ,说明从稀溶液到浓溶液,不仅聚合物聚集体之间的距离在缩短,而且聚合物聚集体本身的尺寸也在缩小。随着蒸发和凝胶过程的进行,溶剂不断从浇铸膜表面失去,表层的聚合物浓度越来越浓、甚至达到了过饱和,因此,其中的聚合物聚集体尺寸一定比铸膜液中还要小得多,堆积得还要紧密。表层的聚合物聚集体由于受到界面张力的作用而被压成扁平状,因此表层聚合物聚集体之间的间隙空间在凝胶发生时已经减小到与网络孔无法区分的程度,也就是说,它们应当是属于同一孔径尺度的。这就是聚集体孔的形成机理。

在蒸发和凝胶过程中,铸膜液的表面还可能发生液-液相分离和聚合物的沉积。由于溶剂的蒸发和交换,铸膜液表面处的溶液组成有可能达到相边界,一旦越过相边界线,就会发生液-液相分离,聚合物溶液就会分裂成富聚合物相和贫聚合物相两个相。随着富聚合物相中溶剂的进一步失去,溶液变为过饱和,聚合物聚集体就会从溶液中析出,形成聚合物聚集体的团聚体,其结果是,在浇铸膜表面层中出现了3个相:由密集堆积的聚合物聚集体形成的固相、聚合物已饱和的富聚合物液相和贫聚合物液相。除非溶剂能通过扩散作用不断地从下层上来补偿其蒸发损失,否则就会有更多的聚合物聚集体沉淀出来,加入到团聚体的行列中,使团聚体尺寸不断增大、数目不断增多。如果蒸发过程一直进行到全部液相都消失为止,则膜的表面层中就只有网络孔和聚集体孔。如果在凝胶之前浇铸膜表面层中还有液相剩下,由于该液相由富聚合物相和贫聚合物相组成,因此在接着进行的凝胶过程中发生溶剂和凝胶介质的交换,聚合物聚集体进一步从富聚合物相中沉淀出来并加入到团聚体中去;另一方面,贫聚合物相由于主要由溶

剂组成,溶剂和凝胶介质交换完成后便主要由凝胶介质(通常为水)所充满,形成第2个孔径尺度的膜孔,称为相分离孔。

因此,由聚合物溶液制作的多孔膜有3种成孔机理,即聚合物网络在凝胶介质存在下被溶胀时由聚合物链段间的空间形成的网络孔、起源于密集堆积起来的聚合物聚集体之间空隙空间的聚集体孔和起源于浇铸膜表面发生液-液相分离时所出现的贫聚合物相的相分离孔,相分离孔的四周被聚合物聚集体的团聚体所包围。

由聚合物溶液制备的分离膜还会或多或少地在膜的厚度方向上呈现出非对称性,反渗透膜与超滤膜的非对称性都极其明显。这种非对称性的形成与凝胶化过程有关。当聚合物溶液流涎到基底材料上溶剂开始蒸发时,在溶液-空气界面上发生的蒸发作用要比溶液内部快,所以表面上会形成高密度的聚合物表皮层。这种表皮层在只采用蒸发的成膜方法时可以在空气中形成,在采用蒸发与扩散并用的方法时,可以在空气中形成或者在用非溶剂来浸泡时形成。

### 7.7.3 聚合物膜的传质机理及应用

通常,在透过膜进行传质时,膜两侧必须有浓度差、压力差、电位差或温度差等驱动力存在。从热力学角度看,这些驱动力应全部作为膜两侧的化学位差明确地表现出来。通常,溶质的移动叫渗析,溶剂的移动叫渗透。如果驱动力是基于浓度差的化学位差,即可分别直接叫渗析和渗透;但如果驱动力是基于压力差的化学位差,则溶质的移动是压渗析,溶剂的移动有反渗透、超过滤等。反渗透是从相反方向施加比存在于膜两侧的渗透压差更大的压力使溶剂逆流;超过滤既可将固体与液体分离,也可将溶液中所溶解的大分子与小分子及水分离。

低分子透过致密膜的机理,被认为是基于溶解-扩散理论的。所谓低分子是指气体、有机液体、溶质、水这样一些低的相对分子质量的物质,当其被充到如图7-23所示的一侧空间时,便与膜立即接触,此时,膜的表面层首先吸附低分子,并且和附近的聚合物

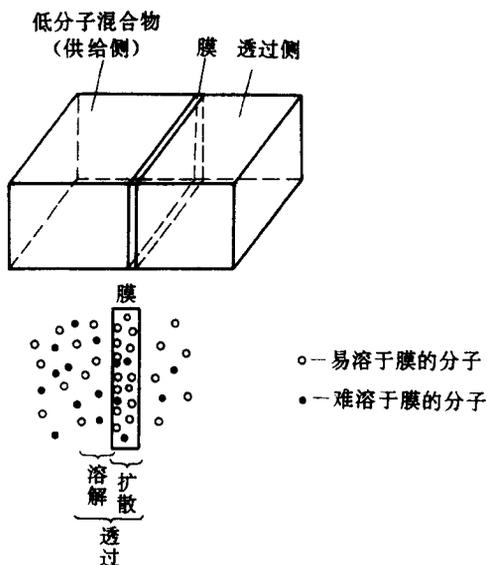


图 7-23 低分子因溶解-扩散透过致密膜的示意图

均匀混合而形成一种混合溶液,这一现象与氧和氮溶解于水中的现象完全类同,叫做低分子向膜的溶解,或者简称为溶解。与低分子接触一侧的膜界面因此具有比另一侧界面高的低分子浓度,所以已溶解的低分子会向浓度低的一侧移动,通常把这种低分子在膜中的移动或者输送叫做扩散。从宏观上看,致密膜没有笔直的孔洞或通路,但是从分子尺度看时,由于聚合物的分子运动很活跃,结果便生成了无秩序的一连串的孔洞或通路。这些孔洞或通路的位置、形状、大小等都不固定,而是连续变化着的。如果含有能使聚合物的分子运动活跃起来的低分子物质,则透过就会变得容易些。在这一概念下的孔洞或通路可用所谓的自由体积来加以描述。而自由体积率即膜的自由体积对整个膜的总体积的比率,对于低分子扩散是必需的和有用的。膜之所以能够起分离作用是因为低分子的种类的不同和聚合物膜的化学结构的不同会引起低

分子对膜溶解性能的差异,还因为低分子在膜中的扩散速度会因低分子的大小和性质、聚合物膜自由容积的大小等因素的影响而不同。

### 1. 气体分离膜

氧和氮分子的大小相近( $d_{O_2}=0.224\text{nm}$ ,  $d_{N_2}=0.316\text{nm}$ ),都是非极性分子,但是由于它们的极化率之间尚存在差异(单位体积 $O_2, N_2$ 的极化率之比为 $1:0.77$ ),使得它们有可能通过分离膜而得以分离,达到富氧的目的。与深冷法、分子筛吸附法相比,膜法富氧是在常温下不经过相变的分离方法,简单而又便易。富氧空气代替普通空气将大大提高各种燃烧装置的效率并能减少公害,富氧空气也已用于医疗及水下呼吸器。

二氧化硫、二氧化碳、硫化氢等是一些造成大气污染的气体,由于这些气体都比其他气体具有大得多的对聚合物膜(如聚醚磺酰膜)的溶解度,因此有可能将它们从其他气体中分离出来。

此外,从合成氨尾气中回收氢、从天然气中收集氮、从石油裂解的 $C_1$ 混合气中分离氢和一氧化碳等实际应用目标的气体分离膜都显示出诱人的潜力。

### 2. 渗透气化膜

渗透气化又称渗透蒸发,其原理如图7-24所示。在膜一侧的室内是混合液体,经过聚合物膜选择性渗透(溶解-扩散),至膜的另一侧气化(蒸发),再经过真空系统不断将蒸气取走并冷凝,达到将所要的组分取出的分离目的。通常分离有机混合溶液中的

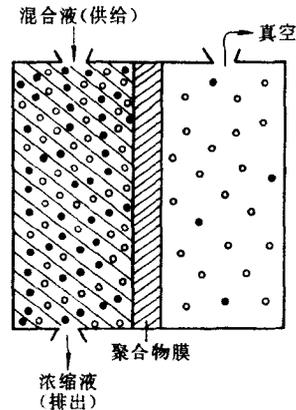


图7-24 渗透蒸发原理示意图

组分多采用蒸馏,能量消耗甚多,对于一些恒沸或沸点相近的组分,或者一些对热敏感的组分的分离还有难以逾越的障碍。利用渗透气化膜分离可在常温下操作,且又高效,深受重视。例如用于醇-水分离可使低浓度的发酵乙醇浓缩为高浓度乙醇。此处还可用于甲酸-水、丁醇-水、苯-环己烷、正戊二烯-正戊烷、丁二烯-异丁烷、水-二噁烷等的分离。

但是,在这种技术中为得到尽可能高的传质推动力,气化侧的真空度就需要尽可能高,而高的真空度操作使得透过气的冷凝困难,如果气化的组分需要收集,需要很低的温度,给真空渗透蒸发技术在工业中的应用带来不便,低温技术的应用使其能耗上升。此外,待分离原料为混合液体时,在渗透过程中不可避免会产生浓差极化现象,势必削弱渗透蒸发的传质效果而影响这种技术的分离特性。为克服上述两大缺点,可使待分离混合物以气态的形式进入渗透气化器,这样的过程称为蒸气的渗透蒸发。实践证明,蒸气的渗透蒸发既能大大降低浓差极化,又能使膜内的液相扩散变为气相扩散,使其分离特性得到改善。

### 3. 反渗透膜

反渗透膜是一种非对称膜,由厚度为  $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$  的皮层(致密层)和提供强度的多孔支撑层(厚  $100 \sim 300 \mu\text{m}$ )所构成,在使用时,皮层应向高压一侧放置,否则就不起分离作用。以海水淡化为例,通过对反渗透膜施以超过渗透压的压力,使水向渗透的相反方向移动而实现其与溶解在其中的溶质分离,制备纯水,这时起分离作用的是致密层。1963年,索里拉金(S. Sourirajan)对醋酸纤维素膜能够分离食盐等低相对分子质量物质的机理,提出了如图 7-25 所示的基于优先吸附这一概念的观点。他认为膜有选择性地吸附水,吸附的水则通过膜上的开孔透过。如果膜孔直径小于吸附层厚度  $\delta$  的 2 倍,则几乎只有纯水透过;而如果膜孔直径大于  $2\delta$ ,则高压侧的溶液会泄漏出来而使分离效果变坏。通过热处理可以适度调节孔径,热处理温度高时,可使孔径变小,分离效果提高而流

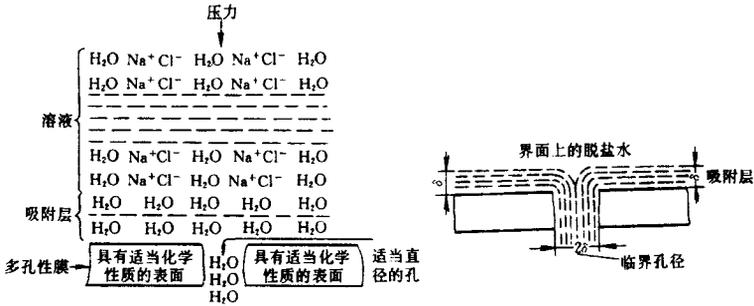


图 7-25 索里拉金反渗透模型图

通量变小。对于索里拉金的这种分离机理有不同看法,不少批评意见认为这种想法过于单纯、在理论上也不够严密;还有一种观点认为反渗透膜皮层根本就不存在膜孔,溶解-扩散机理仍然适用于反渗透膜。反渗透膜最早用于海水的淡化,地下咸水的脱盐,进而是工业用水的脱盐解决锅炉用水的问题和从自来水或地下水来制取半导体工业用的超纯水,通过对排水的处理可减少污染、实现水的再生利用,还可从浓缩的水中回收有价值的溶质,一举多得。

#### 4. 超滤膜

超滤膜具有双重机能,既可以以浓度作为驱动力将异种分子分离,又可以以压力作为驱动力使固体和液体分离。如果说反渗透主要分离对象是  $1\ \mu\text{m}$  以下的溶质,则超滤膜可分离的是  $1\sim 20\ \mu\text{m}$  的溶质。超滤膜分离的机理主要是过筛作用,尤其是当其起过滤膜的作用是使固、液分离时更是这样。但当其起渗透膜作用将异种分子分离时,则类似于反渗透膜那样对某种物质优先吸附作用的分离机理也不能排除。在超滤过程中,靠近膜面处的溶液因其中的溶剂和小分子透到膜的另一侧,会出现被截留大分子的浓缩和沉积,它会增大分离阻力,还容易把小分子也截留,因此增大膜面附近处的搅拌,有利于克服这种被称为浓差极化现象造成的困难。利用超滤法处理水已进入实用阶段,例如食品工业污排

水所含的蛋白质得以回收,又可减少对环境的污染;在汽车、电气等产品使用水溶性涂料电泳涂饰时涂料的回收;在压延以及机械加工中使用油-水稳定乳液作冷却剂时油的回收;在发酵液中将小分子代谢物连续除去以提高反应速率;对明胶、果胶的浓缩与精制等等,超滤膜已显示出其实用价值。

### 5. 荷电膜

荷电膜的工作原理是基于静电效应,带负电的荷电膜呈现出对阳离子选择性的渗透;而带正电的荷电膜则呈现出对阴离子选择性的渗透。聚合物表面由于吸附离子会产生表面电位(称为 $\zeta$ 电位),这是荷电膜的一种情况;将象 $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 或 $-\text{N}^+ \text{R}_3 \text{X}^-$ 这样的电离基团导入构成膜的聚合物中,则是另一种情况。我们侧重介绍后一种情况,即所谓的离子交换膜。

离子交换膜按其机理可以分为对阳离子有选择渗透性的阳离子交换膜和对阴离子有选择渗透性的阴离子交换膜两大类。根据不同的使用目的,采用相应的制备工艺可使离子交换膜具有以下几种选择渗透性能:

#### (1) 异符号离子间的选择渗透性

这是离子交换膜的最基本性质。阳离子交换膜内固定的阳离子交换基团(如 $-\text{SO}_3^-$ 基团)所带的电荷和阴离子所带的电荷都是负电荷而相互排斥,从而使阴离子不能侵入离子交换膜,因此,阳离子交换膜只能使阳离子选择渗透,而阴离子则几乎透不过去。同样道理,固定有阴离子交换基团(如 $-\text{NR}_3^+$ 基团)的阴离子交换膜只能使阴离子选择渗透,而阳离子则几乎完全透不过去。

电渗析就是利用离子交换膜的这一性质,将许多阳离子交换膜 K 和阴离子交换膜 A 在阴( $\ominus$ )、阳( $\oplus$ )两极间相互交替排列而隔成许多小室(图 7-26)。当这些小室内装满电解质溶液(如食盐水)并在两极间通以直流电时,则带正电荷的离子( $\text{Na}^+$ )向阴极侧,带负电荷的离子( $\text{Cl}^-$ )向阳极侧分别基于电泳作用而移动。因此,在阳极侧有阴离子交换膜、在阴极侧有阳离子交换膜的小室

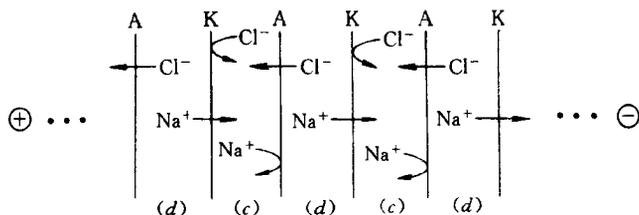


图 7-26 电渗析原理示意图

(d)内,由于处于室内离子前进方向的膜对不同离子具有选择渗透性,所以室内的离子能自由地外出到邻室中去,而要由邻室到这个室来的离子则由于离子交换膜的选择渗透性而被阻止,因而不能进到(d)室中来。因此,在(d)室中就会发生电解质减少,即电解质溶液的脱盐现象。在与(d)室相邻的(c)室,则由于阳极侧有阳离子交换膜、阴极侧有阴离子交换膜,离子被阻而不能外出,而邻室的离子却可以自由地进入,所以就会发生电解质的积蓄、即电解质溶液的浓缩现象。利用电解质溶液的浓缩现象可以由海水制盐;利用电解质溶液的脱盐现象可使海水淡化、污水脱盐等。

电渗析还用于取代反应。如图 7-27 所示,在阴离子交换膜隔成的许多小室中交替装入果汁和苛性钾,通过电渗析进行柠檬酸根与氢氧根的取代反应,可使果汁脱酸而改善其味道。

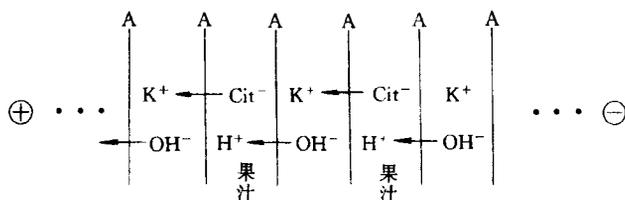


图 7-27 果汁的脱酸示意图

用食盐电解法制取苛性钠与氯,向来采用以流动的水银面作为阴极的水银电解法或以石棉作为隔膜的隔膜电解法。在水银电解法中,水银面只将在阴极上生成的钠以钠汞齐的形式加以溶解,而不使其他的电解液成分透过,因而可得高纯度的苛性钠;隔膜电解法则由于石棉隔膜没有选择性,从电解槽得到的苛性钠大体含有等摩尔量的食盐,因此必须进行浓缩使食盐析出而加以分离,但即使这样处理之后,也只能得到较低纯度的产品。采用图 7-28 (c)所示的离子交换膜法,由于阳离子交换膜对钠离子的选择渗透和对氯离子的完全不渗透性,因而可得到与水银电解法相同的高纯度的苛性钠。

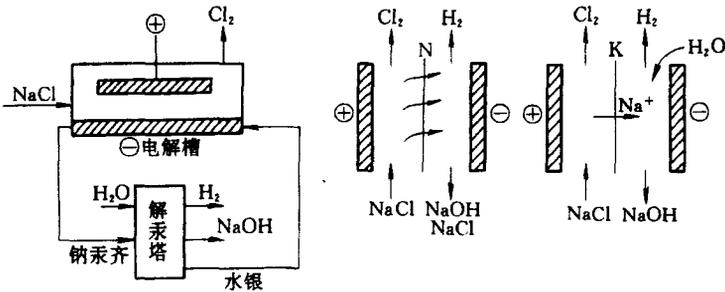


图 7-28 苛性钠的制造示意图

- (a) 水银法                      (b) 隔膜法                      (c) 离子交换膜法

(2) 同符号离子间的选择渗透性

尽管荷电膜对于不同符号的离子表现出特定的选择渗透性,但是在需要对特殊的离子浓缩或排除情况下,需要对给定的离子物种具有选择渗透性的膜。通常,透过离子交换膜的离子选择渗透性受到膜中的离子分布和扩散速率的控制,因此通过对这两个因素的适当的改变,应当能制成对同符号离子也具有选择渗透性的离子交换膜。例如,通过一般的聚苯乙烯磺酸盐型的阳离子膜,正一价离子的选择渗透性顺序如下:



但是,这种选择渗透性是有限的。

海水所含的盐类中食盐约占75%(物质的量比),因此利用图7-28所示的电渗析从海水中制盐时,一方面是希望从多种离子中只得到作为目的物的钠离子和氯离子,一方面是不希望有钙、碳酸氢根、硫酸根等离子透过。这是因为这些离子的渗透不但会降低氯化钠产品的纯度,而且还会造成离子交换膜浓缩侧膜面的结垢,不利于稳定的操作。因此,正一价离子选择渗透性膜应运而生,它可以同时满足提高食盐的收率和防止结垢这两种要求。正一价离子选择渗透性的机理大体是这样的:通常,当反离子被离子交换基团吸附时,高价离子因其电荷比正一价离子大而被吸附得更紧一些,即所谓的呈现电选择性;同样道理,高价的非反离子则比正一价的非反离子具有更高的被排除性。因此,在阳离子交换膜的稀释侧贴上一层薄的阴离子交换膜后,由于这层阴离子交换膜非常薄,作为非反离子的阳离子还是比较易于透过去,但由于电选择性的不同,与正一价离子相比高价离子的渗透性明显地受到很大限制;同样,在阴离子交换膜的稀释侧贴上一层薄的阳离子交换膜后,不太影响负一价离子透过却极大地限制了多价阴离子的透过。

### (3)酸碱选择渗透性

就水溶液中各种离子的移动度而言,阳离子中的氢离子、阴离子中的氢氧根比任何其他离子都大得多。在离子交换膜中的移动度也同样如此,氢离子、氢氧根的移动度比其他离子都大,即使是作为非反离子也具有比较易于透过离子交换膜的性质。如果对此种性质加以助长,则在透过金属离子的同时也可以透过氢氧根,即成为透过碱的阳离子交换膜;或者在透过酸根的同时也可以透过氢离子,即成为透过酸的阴离子交换膜。这些膜原则上对氢离子、氢氧根以外的非反离子是不透过的,因此,这是对盐透不过、而对酸或碱可以分别有选择性渗透的膜。图7-29所示的扩散渗析便

是使用多张阴离子交换膜,依靠浓度差进行扩散渗析,从盐与酸的混合物中分离与回收酸。同样道理,如果使用的是扩散渗析用的阳离子交换膜,就可以从盐和碱的混合物中分离与回收碱。

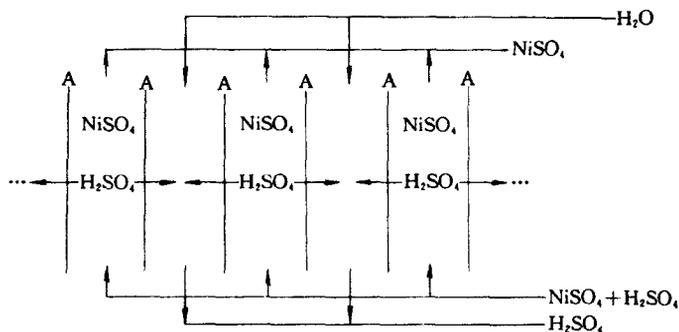


图 7-29 扩散渗析法示意图

#### (4) 盐的渗透性

两性离子交换膜兼具有阳离子交换基团和阴离子交换基团, 当其与电解质溶液相接触时, 溶液中的阴、阳离子同时被吸附、即盐被吸附。吸附于膜内的盐, 其浓度可与离子交换基团的浓度相当, 即便电解质溶液的浓度很低也会如此。这时, 如果对两性离子交换膜接触稀电解质溶液的一侧施加一定压力, 便可能在另一侧渗析出浓的电解质溶液。这便是图 7-30 所示的压渗析法。

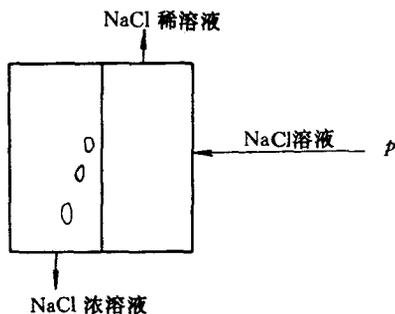


图 7-30 压渗析法示意图

#### (5) 电解质的非渗透性

阴离子交换膜和阳离子交换膜互相贴在一起而成的膜称为复合离子交换膜。一价离子选择渗透性膜是一种复合膜,但其中一方离子交换膜表现出不完全的选择渗透性,因此也可以说是不完全的复合膜。完全的复合膜如图 7-31 所示。当施加直流电压,

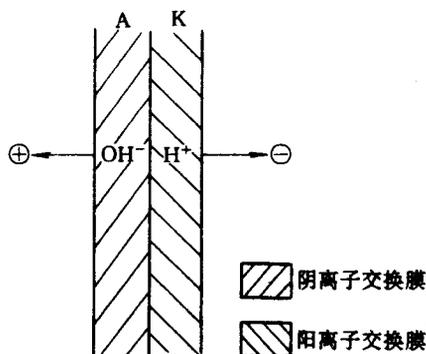


图 7-31 复合膜示意图

阳极侧的阴离子交换膜不透过阳离子,阴极侧的阳离子交换膜也不透过阴离子。因此,为了输送电流,水便在阳离子交换膜与阴离子交换膜的界面上离解成氢离子和氢氧根,氢离子透过阳离子交换膜移向阴极侧,氢氧根透过阴离子交换膜移向阳极侧,利用这一原理,不必依靠电极反应也能(如图 7-32 所示)将中性盐溶液变成相应的酸和碱。

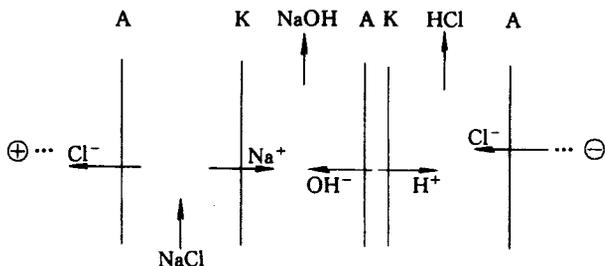


图 7-32 利用复合膜制备酸和碱示意图

A: 阴离子交换膜      K: 阳离子交换膜

我国第一届全国膜和膜过程学术报告会于1991年召开,涉及反渗透、超滤、微孔过滤、气体分离、渗透气化及其他膜过程、无机膜及膜反应、膜应用研究等七大类的120多篇论文反映了我国近年来在这一学科领域中所取得的成绩。我国膜科学技术发展始于1958年离子交换膜的研究,历经了60年代开创阶段,在70年代进入开发阶段。这个时期电渗析、反渗透、超滤、微滤等都进入了大盛的研究阶段;在80年代跨入了推广应用阶段,这个时期同时又是新的膜过程的开发阶段,成果累累;可以相信,我国的膜科技在90年代会有更大的发展。

## 7.8 医用聚合物材料

在医药领域中聚合物主要用于制造人工组织和人造的器官、制造药物制剂及制造医疗过程中各种体外用的器具和用品等。前两种用途在生物学上对材料的要求比第三种用途更为高级,这是医用聚合物的主要内容。

### 7.8.1 聚合物生物材料

生物材料(biomaterials)定义为:生物材料是一种为植入生物体活系统内或与体活系统相结合而设计的物质,它与生物体不起药理反应。所谓聚合物生物材料是在生物及人体内不会引起全身性不利反应的聚合物材料,又称为聚合物人工器官材料或聚合物内植材料。它主要用于体内,除必须具有适当的物理机械性能、易于成型加工和便于消毒外,更要考虑其植入体内后与生物体间的相互影响。一方面是生物体内环境会加速材料的老化,如降解、交联、物理磨损等。不同结构的医用聚合物,其体内老化的稳定性有很大的差别,有些稳定性高,可在生物体内较长期地维持其性能,称为半永久性聚合物生物材料;有些则会较快降解,但降解产物并无毒性、且能为生物体组织所吸收,称为可吸收的聚合物生物材料。另一方面是聚合物材料作为异物植入体内后诱发的生物体的排异反应。反应情况与聚合物材料的组织相容性有关,组织相容

性差的聚合物生物材料会引起全身性的中毒反应,或者引起材料周围组织的发炎、坏死甚至会诱发癌变。一般具有生物惰性而纯净的聚合物材料植入人体内后,生物体就在其表面上逐渐形成纤维性包裹,把材料与邻近的组织隔离开来,囊壁的厚薄则反映出聚合物生物材料与组织相容性的程度。

医用聚合物按其主链结构可分为碳链和杂链两大类。碳链聚合物不论是疏水的还是亲水的,甚至是水溶性的,它们在生物体内的降解速率都比较慢。例如聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯等,可用作半永久性聚合物生物材料。但对水溶性碳链聚合物在其相对分子质量和相对分子质量分布上均有严格的要求。杂链聚合物在生物体内的稳定性视其主链的水解稳定性以及聚合物的结晶度、亲水性、交联度等而定,有些可作为半永久性的生物材料,如有机硅橡胶和聚对苯二甲酸乙二酯等;有些则可作为体内可吸收的生物材料,如聚乙交酯、聚丙交酯等。

聚合物生物材料的亲水性及其与生物体的作用一般都受侧基的影响。侧基为烷基、芳基或酯基的聚合物一般为疏水性,而且生物学上呈惰性;侧基为羟基、羧基、酰胺基或磺酸基等亲水基团的聚合物,则视基团的种类、含量和是否交联等,或为亲水凝胶或为水溶性,而在生物学上则可能是惰性的或具有某种生理活性的物质。

聚合物生物材料可以用来修补甚至置换身体中病变、衰竭或受伤的组织 and 器官,用于模拟或填补体内残缺的部分,矫正或治疗畸形的组织和器官,促进受伤组织的愈合,以及用于纠正和健全器官的功能等(见表 7-7)。

用于制造人工心脏、人工肺、人工肾及细口径的人工血管等的聚合物材料,除了具有组织相容性外,还必须具有良好的抗血栓性。抗血栓性即抗凝血性,这一点对聚合物材料的要求更为严格。生物体有一种良好的自卫能力,以抵抗异物的入侵。血液一接触到植入体内的聚合物材料就会产生一种排异作用,并在其表面形

表 7-7 聚合物生物材料及其应用

植入物	聚合物生物材料
人工脑硬膜	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工头盖骨	聚甲基丙烯酸甲酯等
脑积水导管	有机硅橡胶等
人工心脏	聚氨酯橡胶、有机硅橡胶等
人工瓣膜	聚氨酯橡胶、有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
心脏起搏器	有机硅橡胶、环氧树脂等
人工肺	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工血管	聚对苯二甲酸乙二酯、聚氨酯橡胶等
人工血浆	葡聚糖等
人工气管	有机硅橡胶、聚乙烯等
人工喉头	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工食道	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工胆道	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工肾	赛璐玢、醋酸纤维素等
人工尿道	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工膀胱	有机硅橡胶等
人工乳房	有机硅凝胶等
宫内节育器	有机硅橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等
人工耳	有机硅橡胶、聚乙烯等
人工鼻	有机硅橡胶、聚乙烯等
人工关节	有机硅橡胶、聚乙烯等
人工皮肤	聚氨基酸、骨胶原等
隐形眼镜	聚甲基丙烯酸- $\beta$ -羟基乙酯、有机硅橡胶等
齿科材料	聚甲基丙烯酸酯类、有机硅橡胶等
外科粘合剂	$\alpha$ -氰基丙烯酸酯类等
外科缝线	聚对苯二甲酸乙二酯、乙交酯-丙交酯共聚物等

成血凝。首先是在材料的表面很快吸附上一层蛋白质,然后血小板粘附在蛋白质层上面,再由于酶的连锁反应而开始凝血过程。

一般抗血栓性好的聚合物生物材料,其组织相容性也好;反之却不尽然。经常把组织相容性和血液相容性统称为聚合物生物材料的生物相容性。人们曾为减少聚合物生物材料的血凝问题作了不少努力。根据生物肌体的高级构造是由亲水性微区与疏水性微区组成的微观非均一性结构这一事实,尝试用能够起微相分离的亲水-疏水型嵌段共聚物,例如用已经商品化的由聚醚与聚氨酯形成的嵌段聚合物(biomer),其具有层状微观相分离的结构,与血浆蛋白质中的白蛋白的亲水性特别高,其抗血凝性也优良;又如聚丙二醇为软段的聚氨基甲酸乙酯(90%)和二甲基硅醚(10%)的聚合物(avcothane),使用几个月后蛋白质的吸附量很少,是很好的抗血凝性材料。其他如甲基丙烯酸羟乙酯和二甲基硅氧烷的嵌段共聚物、聚环氧丙烷和尼龙610组成的嵌段共聚物也是抗血凝性好的聚合物生物材料。

科尔夫(W. J. Kolff)从50年代开始人造心脏的研究,1957年他将他的第一个试制品植给一条狗,但这条狗仅活了90 min;1982年末他又将研制出的塑料气动心脏植给一头牛犊并使它存活了260天,因而这种装置获得美国食品和药品局批准可以在人体试验。此后10年来人造心脏一直在得到不断地改进与完善,据报道,约有3万美国人因它而受益。要使心脏将血液送到人体各部,则密密如织的血管网必须发挥其正常功能,50年代初期外科医生就开始用涤纶管来代替通常是由动脉粥样硬化引起损坏或阻塞了的血管,但是只有在管子的直径大于7.62mm时,人造血管才能发挥其功能,否则会被血液凝块阻塞,而人体内75%血管的直径是小于6.35mm的。莱曼(D. J. Lyman)经过10年艰苦努力,制成了一种聚氨基甲酸酯管,不但和人体血管一样柔韧,而且将血管阻塞问题解决了。估计美国每年有30万人受惠于这种人造塑料血管。一种称为fluosol的氟碳无色混合物可以代替血液直到因骨髓的作用而重使人体失去的红血球数恢复到正常值为止,它能起运载氧的作用,已使许多人通过血液临时更换而使生命转危为安。

人造肾是将血液从动脉中抽出,通过滤清器或膜将杂质滤去后再将干净的血液输送回静脉,其作用就像人的肾一样,将人体的废物排出体外。科尔夫于1945年成功制造出第一个人工肾。现在每年有5万名美国人依赖人工肾维持生命。肾功能衰竭是糖尿病的并发症之一,糖尿病是因为胰腺功能衰竭,不能分泌足量的胰岛素来使血浆内的含糖量保持正常的水平。1982年9月加勒梯(P. M. Gallerti)对人体进行第一次人造胰腺试验,血液从一些多孔的塑料管中流过,这些塑料管装置在一个腔室里,内有能生成胰岛素的活细胞,流经管壁的血糖给这些细胞以信号,使其以能平衡血糖的速率生成胰岛素,胰岛素穿过血管壁可进入血液而使血糖水平恢复正常。美国现有大约5000名糖尿病患者戴着以蓄电池为动力的胰岛素泵,这种泵通过一些纤细的尼龙管和插在腹部皮下的针头源源不断地向人身提供胰岛素。

加勒梯发明的人造肺由两个带有若干塑料管的特氟隆盘形管组成,塑料管分别与肺动脉和静脉连结,将血液输入心、肺并由心、肺输出,氧气进入血液而二氧化碳通过管壁被带走。透过氧、二氧化碳性能良好的硅薄膜、多微孔性聚丙烯材料也可用于人造肺的制造。

聚氯乙烯、聚氨基酸、聚氨基甲酸酯、羟乙基异丁烯酸盐等合成聚合物和胶原等天然聚合物则被用于制造人造皮肤,在烧伤、皮肤外伤缺损时作为防感染膜使用。

聚合物生物材料还用于牙齿、人造骨骼等硬组织。聚甲基丙烯酸甲酯的生物相容性好、美观且容易加工,从30年代起就一直用作牙科材料。人造骨骼、人造关节除用聚甲基丙烯酸甲酯外,也用高密度聚乙烯、聚四氟乙烯等材料,硬组织材料也可用金属或陶瓷材料。用于补缀骨骼系统的金属材料有铁铬镍合金、钴铬合金、钴镍铬钼钛合金、钛和钛合金等。陶瓷在生物体内比金属或聚合物材料更稳定,组织相容性好。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  用作人造牙齿、人造骨骼、人造关节等,其化学结构稳定,机械强度和硬度良好,亲水性好,且

耐酸碱；羟基磷灰石  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  烧结体与骨骼等的无机成分相类似，其生物相容性好，可以代替新生骨骼。

### 7.8.2 聚合物药物

用于药物制剂中的聚合物按其所起的作用分为两种类型：

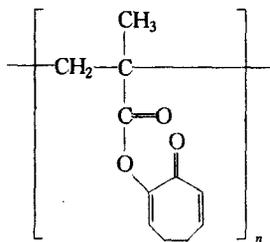
#### 1. 聚合物作为载体

利用聚合物生物体材料作为载体可控制药物的释放速度，可使药物在体内特定的部位以一定的速度释放，可达到低毒、缓释、长效、高效等目的。这种可控的药物缓释载体一般是由有机硅橡胶、聚甲基丙烯酸- $\beta$ -羟基乙酯、甲基丙烯酸- $\beta$ -羟基乙酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物、乙交酯-丙交酯共聚物等制成的封闭细管、微囊或细片薄膜等。

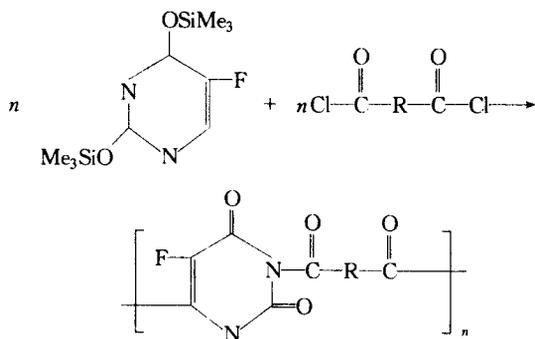
#### 2. 聚合物作为主药

聚合物与小分子的药物进行化学结合，可实现药物的聚合物化，除了具有长效的优点外，还由于聚合物药物进入细胞内的途径和低分子药物不同，产生疗效的机理也发生变化。聚合物药物按其结构又可分为在惰性聚合物的侧基上连接有低分子药物、在聚合物主链中含有低分子药物和聚合物中不含有低分子药物三种，

第一种结构类型尤受重视。例如，芳庚酚酮  具有抗癌作用，但和一般抗癌药物一样，具有毒性并易引起恶心、脱发、全身不适等不良反应，将其结合到聚甲基丙烯酸侧链上，可形成以下结构：



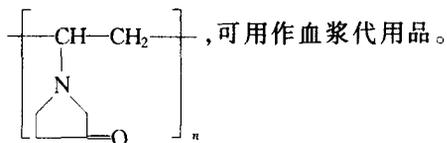
则其抗癌效果更好。5-氟脲嘧啶也是一种抗癌药物,按下面的方法可使其进入含有苯二元羧酸或次甲基二元羧酸的齐聚物的主链:



当  $\text{R} =$   时,齐聚物只在碱性介质中才能水解,释放出5-氟脲嘧啶,因人体肠液 pH 值为 8 左右,所以可应用于肠道肿瘤的治疗。而当  $\text{R} = \text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}_2]_n\text{---}$  时,齐聚物无论在酸、碱或中性介质中都可以水解,因胃液呈酸性,一般 pH 值为 1~2.5,可应用于胃部癌变的治疗。

以上制备聚合物药物的两个例子表明,可以通过聚合物反应,即利用聚合物侧基上的羟基、氨基、羧基等与药物分子中适当的功能团进行缩合来制备药物,也可以先在药物分子中引入适当的烯基,然后进行聚合来制备药物。反应条件都应尽可能地温和,以免引起药物的失活。上述两例的连接化学键在生物体环境中都是不稳定的,都可以逐渐水解,这称为暂时性连接。但如果是永久性连接,则必须注意聚合物对药物活性的影响,尽量使药物有效的结构和聚合物之间保持足够的距离,药物分子的连接点也应选择对其活性没有影响的功能团。

聚合物中不含低分子药物的,如聚乙烯吡咯烷酮



## 7.9 其他现代功能材料

### 7.9.1 磁功能材料

#### 1. 软磁材料

软磁材料在较弱磁场下就容易磁化,但也容易退磁,其矫顽力(使已磁化材料失去磁性所需加的与原磁化方向相反的外磁场强度)低,磁导率高,每个周期的磁滞损耗小。金属软磁材料主要用于低频范围,非金属软磁材料可用至高频和超高频范围。在电力工业中软磁材料常用作变压器和发电机的铁芯,在无线电工业中则用于继电器、变压器、电表、磁放大器、滤波器等各种感应元件铁芯和录音机、录像机的磁头。常用的软磁材料有工业纯铁、铁硅合金(含 0.5%~4% Si 的铁合金)、低镍坡莫合金(含 40%~50% Ni 的铁合金)、高镍坡莫合金(含 70%~80% Ni 的铁合金)、锰锌铁氧体( $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ )和镍锌铁氧体( $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ )等。

1974 年和 1975 年非晶态合金中  $\text{Fe}_{30}\text{P}_{13}\text{C}_7$  及  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  具有软磁特性的发现,人们强烈地意识到发展非晶态金属软磁材料的可能性和优越性。晶体材料只有当其磁各向异性很小、晶界大孔隙所造成的静磁能也很小时,担负磁化过程的畴壁移动才能最大限度地进行,因而才可能在弱外磁场下被强烈地磁化、显示出高的导磁率。非晶态材料中不再有晶粒和晶界,结构上富于各向同性,因而软磁性是其本身结构决定了的属性。但是,非晶态金属磁化过程容易受磁致伸缩效应的影响。由于非晶态金属制作过程中局部冷却能力不均匀造成其短程有序性处于不均匀状态,因此在磁致伸缩时试样内部就会发生磁弹性在不同位置上的差异,造成畴壁移动的困难而降低材料的软磁性能,所以在非晶态软磁材

料的发展上寻求无磁致伸缩效应的非晶态合金成分是极其重要的。非晶态软磁材料的基本元素组成与晶体磁性材料一样仍然是铁钴镍,因此,尽可能多地含有这三种元素并且能形成稳定的非晶状态,便是这种合金设计的出发点。已知的有过渡金属(Fe, Co, Ni等,简称 TM)和半金属(类金属, B, C, P, Si等,简称 MD)的合金系、过渡金属和其他金属(主要是原子半径大的 Zr, Nb, Hf, Ta等元素,简称 M)的合金系这样两大类。过渡金属和稀土金属(Gd, Tb, Dy, Ho等,简称 R)合金系材料因稀土金属的原子磁矩与过渡金属原子磁矩发生亚铁磁性结合,可致饱和磁通密度下降,故不适于作软磁材料。

TM-MD(过渡金属-半金属)系合金中的 TM-B系、TM-B-Si系、TM-B-C系、TM-B-Si-C系非常引人注目。通常,在 TM-MD系合金中含有 12%~30%(原子分数)非磁性的 MD 元素。这类合金硬度高、强度大、韧性好,在磁致伸缩效应为

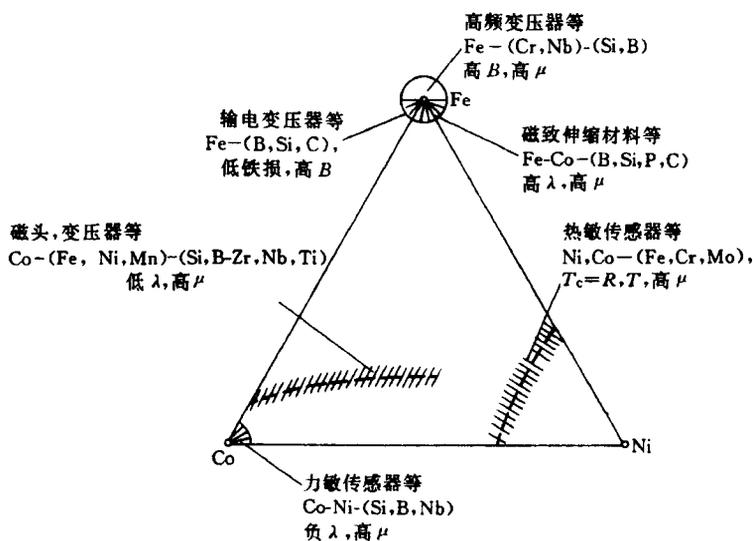


图 7-33 (Fe, Co, Ni)基非晶态合金的磁特性及按用途的分类图

零的组分附近呈现出显著的软磁性,且电阻大,尤适于作磁头材料,如 $\text{Fe}_5\text{C}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 即为其中一例。此类无磁致伸缩效应的钴基非晶态材料也大量用于存储器、扩音器、高频电源变压器等。 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_9\text{B}_8\text{C}_6$ 则是另一种类型,它有磁致伸缩,但具有高磁通密度,这种铁基合金则适于制造以高磁通密度为绝对条件的变压器铁芯材料。图7-33给出了将具有上述两种类型(铁基与钴基)及其中间性质的各种非晶态软磁材料加以分类的图解。TM-M(过渡金属-其他金属)系合金中的Co-Zr合金有希望成为薄膜磁头材料。

## 2. 永磁材料

永磁材料是去掉磁化场后仍能对外产生较强磁场的磁性体,主要特点是矫顽力高和磁能积(永磁体退磁曲线上任意点的磁感强度和磁场强度的乘积)大。这种材料大致分为:(a)铝镍钴系永磁材料,目前使用广泛;(b)铁氧体永磁材料,因不含镍、钴,价廉,一般又分为钡铁氧体( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )和锶铁氧体( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ )两种;(c)铁铬钴系永磁材料,永磁性能优良,可机械加工,含钴量低,故可得到发展;(d)稀土钴永磁材料,具有很高的磁能积,颇受重视;(e)Fe-R-B永磁材料,其中R为稀土金属,如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ , $\text{Pr}_{16}\text{F}_{16}\text{B}_5\text{Si}_3$ ,有高的磁能积,不含钴、钐,价格较低;(6)非晶永磁材料。最先对非晶磁性材料的研究主要集中于软磁材料,后来发现有些非晶磁性材料具有良好的永磁性能。例如上述的Fe-R-B材料通过熔体快速淬火法制备及以后的热处理,即成一种较好的非晶态永磁材料;另一类含Ga的Pr-Fe非晶永磁材料也已研制成功。

## 3. 磁记录材料

磁记录是一种利用磁性物质作记录、存储和再生信息的技术,包括录音、录象和录码等。

磁记录系统的主要部分是磁头组体、磁带(或磁盘)及其传动装置、记录放大器以及伺服系统。磁头材料是高密度软磁材料;涂

敷在磁带、磁盘和磁鼓上面的用于记录和存储信息的磁性材料称为磁记录介质,通常要求有较高的矫顽力、饱和磁化强度和剩磁,同时,为使短波记录性能好和无规噪音量低,基本磁单元(或磁畴)必须很小,此外,必须能够形成高强度、柔顺和光滑的表层。因此,大多数磁记录材料依赖于单畴性质,只有好的单畴性质才能得到所需要的高矫顽力和小尺寸磁单元材料。常用的磁记录介质有氧化物和金属两类。由于磁带的输出电压和磁化强度成正比,因此钴、锰和铁的铁氧体是合适的材料。但钴铁氧体有突出的高磁晶各向异性,且其各向异性又过分强烈地依赖于温度;锰铁氧体虽有高的磁矩,但其居里点偏低,室温下的磁矩比钴、铁的铁氧体都低;铁铁氧体( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )在室温下有最高的磁矩,可是在不同条件下会氧化成为亚铁磁的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或反铁磁的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。由于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  比较稳定,所以应用最为广泛。事实上  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  是一种空位尖晶石  $\square_{0.33}\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$  和氢尖晶石  $\text{H}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的混合物。钡、锶铁氧体在室温下具有接近于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的饱和磁性,很有希望成为好的磁记录材料。氧化物磁记录介质还有  $\text{CrO}_2$ 。金属磁记录介质材料有铁、钴、镍及其合金,它们的室温饱和磁化强度远大于铁氧体。

提高记录密度是磁记录的一个重要方向。有人提出以垂直记录方式替代目前主要采用的记录密度不很高的纵向记录方式,垂直记录用的新磁材料中最受注意的是  $\text{Co-Cr}$  合金。此外,磁(记录)头材料方面也取得新进展,单晶生长新工艺制备的  $\text{Mn-Zn}$ ,  $\text{Ni-Zn-Mn}$  等铁氧体单晶具有优良的使用性能。

#### 4. 磁存储材料

由于磁性材料的两种磁化状态很适于表示数字电子计算机所采用二进制的 0 和 1 两个数,并且通过磁电转换便于传输,故适于制作存储器。过去普遍采用的磁芯存储器因已不能满足存储密度提高的需要,已逐渐被其他存储器所代替。磁泡存储器是一种有希望的存储器。所谓磁泡,实际上是一种圆柱形磁畴。在一些很

薄的磁性材料中如在垂直于薄片方向加磁场,原先呈蜿蜒曲折的条状磁畴会收缩,当磁场到达一定大小时,则会收缩成圆柱状。这些圆柱形磁畴在材料表面上表现为圆形,好象水面上浮着一群水泡,在磁场作用下还会动来动去,故而得名。若以磁泡的有和无来表示 1 和 0 两种信息,则在材料上加以控制电路或磁路,就能做到控制磁泡的产生、消失、传输、分裂等,以及磁泡的相互作用,从而完成信息的存储、记录、逻辑运算等功能。

对磁泡晶体材料要求缺陷尽量减少而透明度尽可能提高,还要求磁泡的迁移速度快、材料的化学稳定性和机械性能也要好。能满足这些要求的材料不多,可举出的例子如六方铁氧体( $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、氟化铁( $\text{FeF}_3$ )、硼酸铁( $\text{FeBO}_3$ )和尖晶石( $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ )、稀土正铁酸盐和稀土石榴石等,尤以正铁酸盐和石榴石最有希望。由于供制造磁泡器件的单晶要求很薄(厚度  $15\ \mu\text{m}$  以下)的片,因此人们致力于研究用外延法直接长出单晶薄膜的方法;此外,也可考虑采用钐-铁、钐-钴等非晶态磁性薄膜。

当前发展重点是提高材料的磁泡密度(即减小泡径)、磁泡迁移率和温度稳定性等,诸如采用 $(\text{YLaLuSmCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ 系铁氧体外延膜已制出更高存储密度的磁泡器件。

## 7.9.2 声功能材料

### 1. 水声功能材料

水下通讯中用光、声、磁、电等 4 种发送信号方法中,声法优点最多。因为水对红外线、紫外线是不透明的、对可见光透明度也不高;海水是一种导体,电磁波或无线电波在通过海水时会很快衰减,磁的传输和探查只能用在相当短的距离内。但水却是传送声波的良好介质。在海水中传播的声波(水声)可为国防建设和国民经济解决很多重大课题,如水下目标的探测、跟踪和识别、海下信息超远距离的传播、海洋和海底资源的探查、海底石油和矿藏的勘探、海底地貌的测绘、航道的清理、鱼群的探测等等。

水声功能材料用于制造各类声波发射器和水听器,例如,直接

辐射式的电动发射器和电容水听器中的膜片一般都由一些特殊合金(如莫涅耳合金)制成,电磁发射器心脏部件是一个由电磁驱动的共振膜片。磁致伸缩发射器和水听器中的膜片是由具有磁致伸缩性质的材料所产生的力而策动的。总之,这些都是一些具有特殊性能的磁性材料。

压电材料是另一类在水声工程中的重要材料。水声换能器可以利用压电材料所产生的力来策动,这些功能器件诸如石英晶体发生器、石英晶体水听器、罗谢尔盐晶体发射器和水听器、钛酸钡水听器等。压电陶瓷具有制造容易、不溶于水、耐热、耐湿、便于加工成型和改变组分以适应在不同用途对性能上的不同要求等优点。它与磁致伸缩材料相比还具有形变量大、无磁致伸缩的直接损耗、不会因漏磁而使磁致伸缩的有效压电耦合因素减小,无涡流存在因而形状不受限制等优点。自1946年开始研究以来,主要有钛酸钡、PZT( $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ ),PCM[ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) - \text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ ]以及铌钴酸铅、铌铜酸铅、铋锂酸铅和钽锂酸铅等系统。PZT与 $\text{BaTiO}_3$ 相比,具有居里点高、对温度稳定性好、机电耦合系数高、机电能量转换密度高、频率常数低等特点而有利于元件的小型化和提高换能器的比功率,以及添加适量 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaFeO}_3$ 等成分后,可大幅度降低在强场下的介电损耗,有可用作大功率发射材料等优点,因而很快取代最早使用的 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷而广泛使用。而PCM和PZT则各有所长,PZT比较成熟,其中PZT-8是最优的大功率材料;而PCM系统目前尚找不到这样的好材料,但通过适当配比和掺杂,却可以得到一些单个性能特别突出的材料。从发展上看,要适应在低频、大功率、高效率、深海和宽带等条件下使用,用于水声换能器的材料要求具有大功率而低频率常数、时间稳定性和温度稳定性好、强场下性能好以及能承受更大的动态张应力等性能。压电陶瓷本身解决大功率条件的抗张强度问题比较困难,因此磁致伸缩材料,特别是镍基合金仍然不能放弃。

反铁电材料是又一类有希望的材料,其特点是在外界条件(电

场、温度、压力等)达到某一数值时可发生反铁电到铁电的相变,伴随这一相变,晶胞体积发生变化,导致约为0.1%~0.4%数量级的体积形变。这比压电陶瓷由压电效应产生的应变大1~2个数量级,因而存在不必利用共振结构就能够获得大功率输出的可能性。但是反铁电材料除内耗功率大、效率低外,工作时还需要一个直流偏压,因而增加了设备的复杂性。

## 2. 超声功能材料

超声能可用于气体、液体和固体,可使其产生所期待的变化和效应。目前制成的各种形式超声换能器已具有足够的效率和功率的容量而用于工业目的,使得超声技术成为声学的一个重要分支。

压电晶体和陶瓷是制造超声发生器很重要的一类材料。例如,利用石英的压电效应制造的石英晶体超声发生器,其电声能量转换效率可高达90%,且不受温度升高的影响,在换能器共振频率时产生最大的超声功率输出。罗谢尔盐、磷酸二氢铵等压电材料也用于制造超声发生器,但越来越引人注目的是陶瓷多晶材料,如钛酸钡。它是一种电致伸缩材料,可预先由铸造、压制或挤压制成所需形状后烧制,表面涂上银电极后在居里温度120℃以上施加一定强度电场极化即可使用,只要所加电压小于预加极化电压,其尺寸变化总和就与所加电压成正比。这种钛酸钡陶瓷超声发生器的电阻抗比石英晶体低而所需电压仅为石英的1%。

磁致伸缩材料是另一类产生超声辐射的材料。通常使用的有镍、铁钴合金( $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$ )、铝铁合金( $\text{Al}_{13}\text{Fe}_{87}$ )以及各种铁氧体等。铁氧体可以根据不同的性能要求采用不同的组分配方,通常均由不同比例的 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnO}$ 配制而成。金属、合金类和铁氧体类各有所长,前者强度大、增量导磁率高、耦合因数大,后者突出的优点是电阻率特别高,因此涡流损耗小。另外铁氧体既可用于机械滤波器,也可用在液体中产生超声辐射。

超声技术的应用主要有空化作用(即在液体中生成空洞或形成气泡,继而压碎气泡或使气泡振动)、分散作用(可将聚合物的键

切断,进行乳化和分散)、凝聚作用(即由振动使胶体状物质的碰撞频率增加而将微粒凝聚沉淀下来)、洗涤作用(即利用空化作用进行洗涤)、发热作用(即物体吸收一部分超声能并转化为热能)、超硬物质加工(即在振动臂的顶端装上工具,以加水调制的金刚砂为磨料,借助超声波振动的冲击作用进行破碎加工)、焊接(即在熔铁的顶端用超声波振动将在铝及其合金表面上生成的稳定薄膜去除并进行焊接)、催芽、干燥、拉丝等用途。此外,还可使用超声提供信息(即根据超声在气体、液体或固体中传播时声速和吸收的变化来分析物质的结构及其物理、化学性质,较为成熟的有超声探伤技术)。

### 3. 吸声材料

吸声材料的功能在于把声能转换为热能。目前吸声材料主要有纤维材料(包括玻璃纤维、矿物纤维、陶瓷纤维和聚合物纤维等)、泡沫材料(如泡沫玻璃、泡沫陶瓷、泡沫塑料等)、粉刷和涂料等。不同的吸声材料和结构,具有不同的吸声方式。非柔顺性的多孔吸声材料的吸声特性是依靠空气的粘滞性,进入材料的声波迫使材料孔内的空气振动,由空气与固体骨架间的相对运动所引起空气摩擦损耗使声能变为热能。变热的空气受到压缩再和固体骨架进行热交换也促使声能耗损。柔顺性的吸声材料之所以吸声,是由于柔顺骨架内部的摩擦、空气摩擦和热交换的综合结果。薄板材料的吸声则是由于内部的摩擦和框架的薄片在支夹附近的能量损失。

## 7.9.3 光功能材料

### 1. 激光材料

当激光工作物质的粒子(原子或分子)在吸收外来的能量时,从基态跃迁到不稳定的高能态,又自发地回到一个亚能态。粒子在亚能态的寿命较长造成粒子数目不断积累而增加。这就是泵浦(pumping)过程。在高能态的粒子数目多于基态的粒子数目(即所谓粒子数反转)时,如受到波长相当于两种状态能量差的电磁波

的激励,粒子就会跌落到基态,并释放出同一性质的光子,光子又激发其他粒子也跌落回基态并释放出新的光子,如此循环,实际上便起了放大作用。如果在一个光谐振腔里反复作用,便构成了光振荡,并能发生强的激光。

激光晶体的种类很多,基质有氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ )、复合氧化物( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ )、氟化物( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ )、复合氟合物( $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ ,  $\text{BaF}_2 - \text{LaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{CeF}_3$ ,  $\text{SrF}_2 - \text{LaF}_3$ ,  $\text{NaCaYF}_6$ )、阴离子络合物 [ $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,  $\text{NaNb}(\text{MoO}_4)_2$ ]等;激活离子有过渡族金属激活离子、三价稀土激活离子、二价稀土激活离子、铜系激活离子等。

晶体激光工作物质按掺入的激活离子和晶体结构类型加以组合,其品种虽然繁多,但有实际应用意义的为数并不多。这是因为激活离子在各种结构的晶体中受到不同晶体场作用的关系相当复杂,在相同结构的基质晶体中掺入同一种激活离子,有的有激光振荡,有的则没有。同一种激活离子掺入到不同结构的基质晶体中,其振荡输出的效率也有很大差别。激活离子、基质晶体和激光振荡之间的相互定量关系尚处于探索阶段。激光工作物质的选择更多地仍是依靠实验事实作判断依据。

实际使用较多的激光工作物质有红宝石(掺入 0.05% 左右  $\text{Cr}^{3+}$  作激发离子的  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ )和掺入  $\text{Nd}^{3+}$  的  $\text{CaWO}_4$  晶体,但在钇铝石榴石(YAG)中掺入激活离子  $\text{Nd}^{3+}$  取代晶格中的  $\text{Y}^{3+}$ ,其性能更好,具有质地硬、导热率高、阈值低、效率高等优点。据报道,硫氧化镧( $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$ )性能更好,其激光振荡效率比目前认为最好的  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  还高出 8~10 倍,展示出很有希望的前景。

激光是一种新型光源,具有亮度高(比太阳表面的亮度还要高

出百亿倍以上,聚焦后能产生几万度到几百万度的高温,可用于难熔金属、玻璃、陶瓷、半导体、宝石、钻石的打孔、切割、焊接等)、单色性好(比氪灯发出的谱线高几十万倍,可用作精密测量)、方向性好(其光束的发散度仅为最好的探照灯的几百分之一,可用作保证高度精确性准直的激光准直仪)和相干性好(能形成清晰的干涉图或接收到稳定的拍频信号,可用作干涉度量、全息照相、光学信息处理等光源)等特点。

激光技术是目前技术领域中最活跃的领域之一,标志着人们掌握和利用光波进入了一个新的阶段。它的应用不但扩展到各个学科领域,并且渗透到其他许多新技术领域。例如,激光通讯已达到实际使用的阶段,研究得最多的是砷化镓类激光器;激光作为确定基准的手段已经取得很大的进展;激光束加工通常用在其他方法难以加工的材料中;激光手术的应用也越来越广泛;通过激光对地壳微小移动的测量来监视地震用的是掺钕的钇铝石榴石空间激光器;功率为数百兆瓦的二氧化碳脉冲激光有可能穿越大气层推动火箭使其进入地球轨道。高效率的激光器可以引发核聚变、分离同位素,前者是利用短促的高强度激光脉冲把固体氘的细微粒子压缩成极高密度,并能达到聚变温度;后者的基本原理是利用特定波长的激光,使某种特定原子或离子进入激发态,从而导致人们希望的化学反应,这样既可分离同位素,也可以促成在一般条件下难以实现的某些化学反应。激光雷达已成功地用于工业自动化和安全技术的无接触自动测距、飞机飞行距离的测定、无轨和有轨车的防撞以及其他测量。近年来普遍认为氟化氢的化学激光对于建立装配有效率极高的化学激光武器系统也许是可能的。总之,激光技术的应用前景十分广阔。

## 2. 发光材料

物质的原子、分子或晶体从外部接受能量而成为激发态,当它们从激发态回到基态(有的要经过一系列中间过程)时,就会发出一定频率的光,这种辐射现象叫做发光。发光又可根据吸收与发

射之间的时间间隔分成两类,滞后时间(当外部能量的激发停止后,发光持续的时间)在  $10^{-8}$ s 以内的发光现象称为荧光,而衰减时间长的,则称为磷光。

荧光材料当其原子或分子吸收了给与的能量后,由于原子或分子的能量状态主要是由核外电子的状态所决定的,因此就发生电子的跃迁,即电子吸收一个光量子后可能跳到同一壳层中的高能带上去。但跃迁后的电子在高能态是不稳定的,它会在  $10^{-8}$ s 内发射出一个光量子后又回到它原来的能态位置,这种辐射就是荧光。能否产生荧光,首先与光量子的能量有关,只有波长为 200~800 nm 的光量子才可以使原子或分子中的电子产生跃迁。由于同一能带中还存在着许多振动能级,能量较小的光量子只能使电子从一个振动能级上升到另一个能量较高的振动能级,但并不产生电子跃迁,因此当激发的电子回到原来的能级时,并不产生荧光,而只是发射出具有原来频率的光,这一过程称为散射。如果激发光量子的能量过大,则吸收后可以引起分子的分解而使荧光熄灭。并不是所有的化合物都可以产生荧光,产生荧光最重要的条件是分子必须在激发态有一定的稳定性,即能够持续约  $10^{-8}$ s 的时间,多数分子并不具备这一条件,它们在荧光发射之前就把所吸收的能量以其他形式释放掉了。即使是荧光材料,其分子也并不能将全部吸收的光都转变为荧光,而总是或多或少地以其他形式释放出部分能量。吸收光能变为荧光的百分数称为荧光效率。能否成为荧光材料和材料的荧光效率主要与分子结构有关。只有具有共轭双键体系的分子才可能使激发态保持相对稳定而能发射荧光,具有这类结构特点的就只有以苯环为基的芳香族化合物和杂环化合物。荧光效率还与溶剂有关。

如图 7-34 所示,当由 A,B 两种原子组成的简单分子吸收一个光量子其电子跃迁到较高能级  $F$  后,由于与其他分子碰撞引起的能量衰减而使能量降到激发态的最低振动能级(曲线  $F$  的最低点)。由于能量的关系,该点上电子返回基态的几率最高,于是发

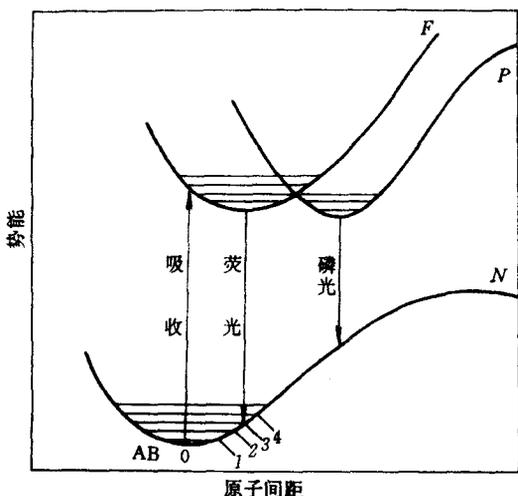


图 7-34 双原子分子不同能级的势能曲线图

出荧光回到正常态曲线  $N$  上。但由于电子自旋状态的改变,在吸收光量子后也有可能跃迁到另一种激发态  $P$  上去,或者自激发态  $F$  过渡到激发态  $P$ ,称该能态为亚稳态。一般情况下由亚稳态反跃迁回到正常态  $N$  的几率很小,这属于禁戒跃迁,因此它必须从周围吸收一定能量后转到激发态  $F$ ,然后才能再回到正常态  $N$  上。这样电子处于亚稳态的时间就大大超过  $10^{-8}$ s,而其自  $F$  回到  $N$  时分子所发射的光量子能量与波长又和荧光一样,称这种光为磷光。具有缺陷的某些复杂的无机晶体物质可能成为磷光材料。从化学角度来看,它主要由基质和激活剂两部分组成。基质多半是第二族金属的硫化物,如  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{BaS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,以及这些金属的硒化物和氧化物。激活剂是重金属,但并不是所有的重金属都可以用来激活所选定的基质。例如对  $\text{ZnS}$  和  $\text{CdS}$  而言,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$  是最好的激活剂;碱土磷光体除上述重金属外,还有  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$  和稀土金属都是好的激活剂。目前常用的磷光体约有 50

种左右。

荧光发射的射频,即荧光的光谱是了解物质能级结构及跃迁过程的重要手段,也是选择发光材料、激光材料的依据之一,还可用于化学分析。日常使用的荧光灯内壁涂有特殊的硅酸盐或钨酸盐,当其受到汞的辉光放电所产生的紫外线激发时,便会发出白光。

磷光体最重要的应用是显示和照明,也用于化学分析。例如钟表的夜光时码和指针使用磷光体;黑白电视机则采用蓝色材料( $\text{ZnS}:\text{Ag}$ )和黄色材料 $[(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Cu},\text{Al}]$ 混合使用而获得白色,彩色电视机则采用  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Cu},\text{Al}$  和  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  或  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  分别获得蓝、绿、红三种颜色; $\text{CaWO}_4$  吸收 X 射线发出与胶片光谱灵敏度相匹配的蓝光用于透视和拍 X 光片,对 X 射线灵敏度更高的稀土类激活磷光体( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ,  $\text{BaFCl}:\text{Eu}$ )的采用可以减少患者被照射的 X 射线剂量;在荧光灯使用的磷光体磷酸钙 $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2:\text{Sb},\text{Mn}]$ 中加入  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{ZnSiO}_3:\text{Mn}$  和  $3.5\text{MgF} \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$  的混合磷光体可提高其显色性等等。

### 3. 红外材料

红外材料包括红外滤光、红外接受(或称红外探测)材料。

红外滤光材料要求在光谱的红外区内具有最大的积分透射系数,而在可见光范围内具有最小的积分透射系数。红外滤光材料通常使用吸收可见光而能透过近红外线辐射的玻璃,再用氧化锰或硫-硒化锑着色,它具有比较稳定、不随时间变化、耐热、耐潮、坚固和工艺加工简单等优点。也有以醋酸纤维素或动物胶为基制成的薄膜红外滤光材料,它的光谱积分透射曲线的前部比玻璃陡。另一类则是粉末的红外滤光材料,它可滤去可见光及近红外辐射,例如在氯化银上涂以溴化银黑层而形成的红外滤光材料。但上述的红外滤光材料只能分出较窄的红外线光谱区,要得到长波红外线,最好采用其分子本身正常振荡频率处于远红外区的红外材料,

如溴化钾、碘化钾、岩盐、氟化锂、氯化钾、溴化铯等。人造蓝宝石、硅、锗也是较好的红外滤光材料。

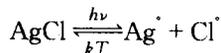
在红外技术上,红外探测材料占有更为重要的地位。它可分成无选择性辐射探测材料和选择性辐射探测材料两类。前者包括热电材料、超导材料和光声材料;后者则包括光电效应材料、光生伏特光电材料和电磁效应材料。

#### 4. 光色材料

光色材料指的是能产生光色现象的一类材料,当其受光照射时呈现颜色,当停止光照时颜色可以可逆地消退。

光色现象的产生既与材料的组成有关,也与引起着色的光的波长有关。例如  $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$  是光色材料,添加的 Bi 能形成着色中心,因此随着 Bi 添加量的增加,其着色率增大;但是,这种钨酸盐光色材料只能用波长较短的紫外光作为着色光,其照射强度增大,则着色率也随之增大。

光色材料以光色玻璃的用途最广,可用作眼镜镜片或窗玻璃,也可用作全息照相的存储和显示的材料。表 7-8 列出其典型配方。其变色机理是居于玻璃内部卤化物的可逆光分解作用:



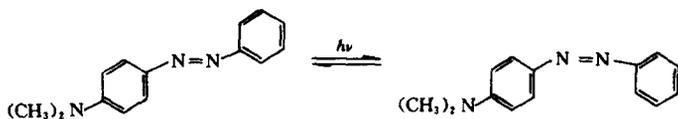
即在光的作用下,被玻璃介质所包围的卤化物粒子分解出  $\text{Ag}^{\cdot}$  (原子)和  $\text{Cl}^{\cdot}$  (原子),又由于玻璃是惰性的和不渗透性的,因此,所生成的这些原子既不会和玻璃发生作用也不会从中逸出,故而在紫外线照射停止后又重新结合为无色的卤化物(式中  $kT$  表示逆反应的热力学条件为暗处)。已经证实,这种材料在连续着色-退色循环 30 万次后仍无老化现象,极为稳定。

表 7-8 光色玻璃的组成(质量比)

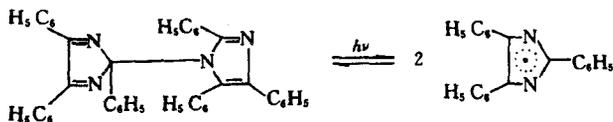
卤化银玻璃(分析组成)				卤化铯玻璃(配料组成)			
组成	1	2	3	组成	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	60.1	58.7	62.8	CdO	—	0.010	—
Na <sub>2</sub> O	10.0	10.0	10.0	KPO <sub>3</sub>	25	25	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	9.0	10.0	Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25	25	25
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	20.0	15.9	Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	50	50	50
Ag	0.40	0.18	0.38	TlCl	12	12	12
Cl	0.10	0.55	1.70	NaCl	6	6	6
Br	0.17	0.10	—	CuO	—	0.015	0.015
F	0.84	1.35	2.5	Ag <sub>2</sub> O	—	—	0.03
CuO	—	0.016	0.016				

具有光致变色功能的化合物按其反应性质可以分为：

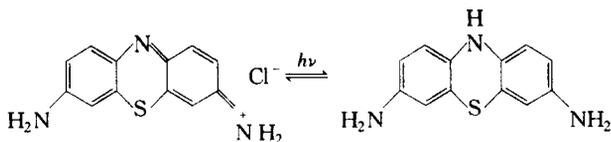
(1)光异构化反应类,例如对-二甲胺基偶氮苯类的顺反异构反应：



(2)光分解反应类,例如双-三苯基咪唑类的光分解反应：



(3)光氧化还原反应类,光色无机化合物主要属于此类,光色有机化合物中也有不少属于此类,例如硫紫类的光氧化还原反应：



有一类聚合物也能在光或其他电磁波的作用下产生变色现象,称光致变色聚合物。它可以直接通过缩合聚合反应来制备,如聚紫罗(兰)精可以由吡啶和二卤化合物直接缩合而成;但最常用的方法是在具有光致变色功能的低分子上先引入一个乙烯基,然后再和其他单体共聚合;也可以将光致变色基团作为侧基接枝在聚合物链上。实际应用上也可以直接将具有光色功能的低分子均匀分散在聚合物介质中制成光色材料。光色聚合物可用于干法自动显影照相、数据和信息记录储存或动态图形显示、军事伪装或室内装饰,还可以用作防光、避光和遮光材料或滤光片、辐射剂量指示剂或其他分析指示剂等。

### 5. 光敏聚合物

光敏聚合物包括在光作用下能迅速发生化学和物理变化的聚合物和通过聚合物或小分子上光敏官能团所引起的化学反应(如聚合、二聚、异构化、光解等)和相应的物理性质(如溶解度、颜色、导电性等)的变化而获得的聚合物光敏材料。目前,光敏聚合物的合成是精细聚合物合成的一个重要方面。光敏聚合物按照其合成目的可分为:(a)在侧链或主链上含有光敏官能团的聚合物;(b)由二元或多元光敏官能团构成的交联剂;(c)在高效光引发剂存在下单体或预聚体发生聚合和交联而生成的聚合物等类型。按其应用技术则分成:(a)成像体系;(b)非成像体系两类,前者主要用于光加工工艺、非银盐照相、复制、信息记录和显示等方面;后者大量用于光固化涂层、印刷油墨、粘合剂和医用材料等方面。

用于光加工工艺的光敏聚合物通称光致抗蚀剂或光刻胶,大量应用于印刷制版和电子工业的光刻技术中,其工作原理是受光的部分发生交联而生成难溶性的硬化膜,经加工成负像(负性胶),

或者是原来的不溶性胶受光照后变为可溶性胶,经加工得正像(正性胶),如图 7-35 所示。常用的光致抗蚀剂有:(a)聚肉桂酸酯型,例如聚乙烯醇肉桂酸酯,由聚乙烯醇和肉桂酰氯在吡啶溶剂中合成:

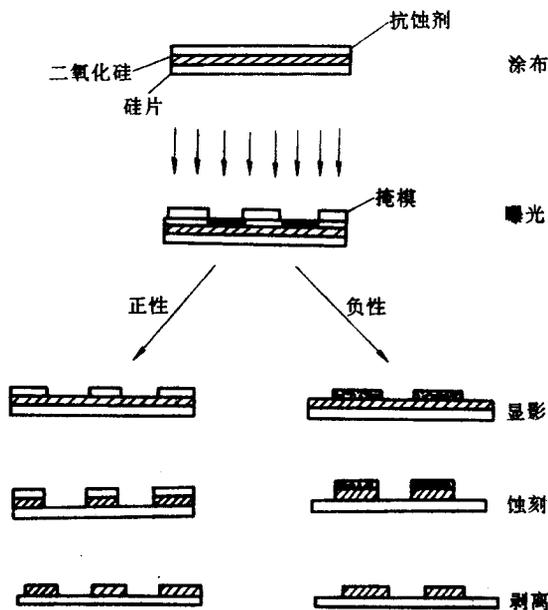
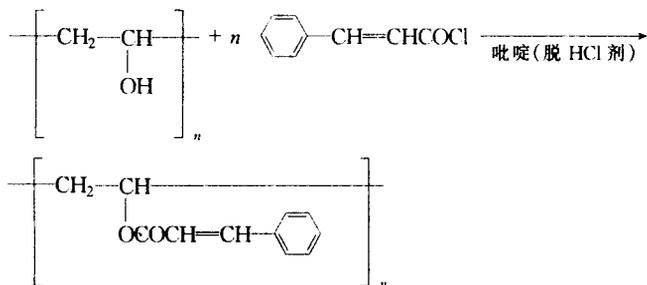
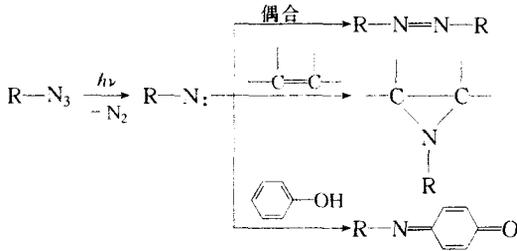
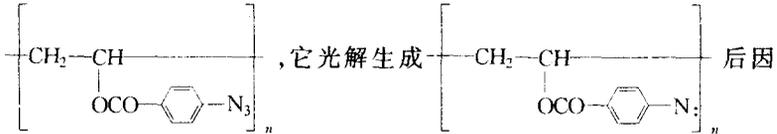


图 7-35 光刻工艺示意图

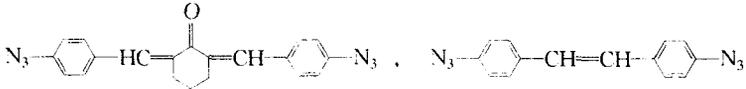
在紫外线作用下肉桂酸酯的双键发生光化学二聚反应而形成交联,转变为不溶型。这是 1952 年最早用于光刻的一种光致抗蚀剂,通常加入 5-硝基萘等作为光敏剂;(b)丙烯酰基型,其线型聚合物不能得到优良的图象,故实用体系都由预聚体和单体所组成,同时进行聚合和交联,通常交联单体和预聚体是一元或多元的丙烯酸酯、丙烯酰胺和丙烯酸氨基甲酸酯类等。例如,由这类单体交联剂制成的聚酯和尼龙感光树脂版,已能用以代替铜、锌凸版,在印刷业应用;(c)叠氮型,叠氮化物光解生成活泼的一价氮化物很容易偶合或与碳—氢键、双键反应如下:



用于光敏树脂的叠氮化物均为稳定的芳香族化合物,例如,



偶合即可使树脂发生交联,而双叠氮化合物



等是光交联剂,能引起许多聚合物的交联,例如叠氮—环化橡胶就是一种常用的光致抗蚀剂;(d)重氮盐类和邻偶氮醌型光敏聚合物,也是常见的光致抗蚀剂。

光固化涂层和油墨是光敏聚合物的另一种重要类型。由于它们是无溶剂类型,因此无污染,且固化速率快,颇受青睐。它们主



硫醇-烯类光聚合和阳离子开环光聚合体系是近年来引人注意的体系。

光敏聚合物还可根据不同的用途,通过引入相应的光敏官能团而制得不同功能性的光敏聚合物。例如,利用吡啶啉苯并螺吡喃发生可逆的光异构化反应可以制备具有光致变色功能的聚合物;利用卟啉在光的作用下易和电子受体发生电子转移反应制备聚合物光导电材料;利用四溴四碘荧光素在光的作用下通过能量转移能使氧转变为单线态氧来制备聚合物型光氧化催化剂等。

### 7.10 准晶体

1984年美国谢施特曼(D. Shechtman)在快速凝固的 $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 二元合金中发现了一种奇特的具有金属性质的二十面体相( $I$ 相),它具有相当明锐的电子衍射斑点,但不能标定成任何一种布拉维点阵。次年,本得斯基(L. Bendersky)在含18%~22%(原子分数)铝的锰合金中又发现一种介于上述二十面体相和晶体相之间的十边形相( $T$ 相),也不属于32种晶体点群中的任何一种。从而,激起了研究这种新物质的世界热潮。又相继在 $\text{Al}-\text{Tm}$ ( $\text{Tm}$ 为过渡金属元素), $\text{Ti}-\text{V}-\text{Ni}$ , $\text{Pd}-\text{U}-\text{Si}$ , $\text{Mg}-\text{Zn}-\text{Al}$ , $\text{Ga}-\text{Mg}-\text{Zn}$ , $\text{Al}-\text{Cr}-\text{Si}$ 等合金中发现了一些新相。1984年,莱文(D. Levine)和斯坦哈特(P. J. Steinhardt)指出, $I$ 相是一种具有长程取向有序,但不具有长程平移有序的物质,并命名其为准晶体,即准周期结构晶体。人们把尔后发现的具有类似特点的物质也归入了准晶体的范畴。1990年美国贝尔(Bell)实验室宣称,他们使用精确到足以探查单个原子的扫描隧道显微镜(STM)对 $\text{Al}-\text{Co}-\text{Cu}$ 合金所构成的材料的原子切片进行表面探查,可以在电视屏幕上显示出每个原子的清晰投影图象,从而证实了准晶体的确实存在。

凝聚态物理领域的这一重大发现向传统的晶体学理论提出了挑战,迫切需要用新的观点来解释这些实验现象,并应提出新的概

念和新的理论来描述这些新的物质。

可以通过快速凝固法、退火法、高能粒子束辐照法、固态反应法、真空气相沉积法等方法来获得准晶体。它形成的条件与合金的成分、电子结构、原子的尺寸以及工艺条件有关。

人们最为关注的是准晶体的性能,恰恰这又是知之甚少的一个方面。根据准晶体的结构特点,有理由推测它具有某些不同于普通晶体的性能,在这一点上,已在准晶体的电阻和磁性的研究中得到初步证实。例如,发现准晶态 Al-Mn 合金的电阻率从 1K 到室温时,在  $800 \sim 1\,000 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  之间,电阻温度系数为负值;快淬的 Al-Mn 准晶体的电阻率极高,电阻率在很宽的温度范围内与温度几乎无关,而是随锰含量的增加而增大,特别是锰含量超过 20% (原子) 时,在高电导率的晶体铝相消失后,电阻率急剧增大。从 1K 到 77K,准晶态 Al-V 合金的电阻率在  $200 \sim 400 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  之间。准晶态的高电阻率与极短的电子平均自由程有关,但不能用简单的机理来说明。目前的解释是过渡金属的  $d$  电子态密度高,导致共振散射性增强,连同准晶体的本征无序性导致了它的高电阻。对 Al-Mn 和 U-Pd-Si 准晶体磁化率的测定,发现 Mn 原子和 U 原子有局部磁矩,令人吃惊的是在  $\alpha$ -(AlMnSi) 与  $I$ -(AlMnSi) 中的 Mn 都没有磁矩,而在二十面体的 (AlMnSi) 中的 Mn 却有磁矩。

到目前为止尚未见到有关准晶态材料获得实际应用的报道,但是,准晶体的研究是一个十分广阔的领域,一旦对其有了全面的认识,将意味着许多具有特殊性能的新型材料会陆续问世。

## 第八章 功能转换材料

### 8.1 热电材料

#### 8.1.1 热电效应

##### 1. 塞贝克(Seebeck)效应

当两种不同金属接触时,它们之间会产生接触电位差。如果两种不同金属形成一个回路时,两个接头的温度不同,则由于该两接头的接触电位不同,电路中会存在一个电动势,因而有电流通过。电流与热流之间有交互作用存在,其温度梯度不但可以产生热流,还可以产生电流,这是一种热电效应,称为塞贝克效应,其所形成的电动势,称为塞贝克电动势。塞贝克电动势的大小既与材料有关,也是温度差的函数。在温度差  $\Delta T$  较小时,塞贝克电动势  $E_{AB}$  与温度差呈线性关系,即  $E_{AB} = S_{AB}\Delta T$ , 式中  $S_{AB}$  为材料 A 和 B 的相对塞贝克系数。通常规定,在热端的电流由 A 流向 B 时  $S_{AB}$  为正,此时  $E_{AB}$  也为正;反之则为负。

##### 2. 珀耳帖(Peltier)效应

在塞贝克效应发现后不久,珀耳帖发现塞贝克效应的逆效应,即当两种金属通过两个接点组成一回路并通以电流时,会使得一个接头发热而使另一个接头致冷,这就是珀耳帖效应。由此效应而产生的热称为珀耳帖热,其数值大小既取决于两种材料的性质,也与通过的电流成正比,即  $Q_{AB} = \Pi_{AB}I$ , 式中  $\Pi_{AB}$  为材料 A 和 B 间的相对珀耳帖系数。通常规定,电流由 A 流向 B 时有热吸收的,珀耳帖系数为正;反之为负。

##### 3. 汤姆逊(Thomson)效应

汤姆逊效应是基于塞贝克效应和珀耳帖效应而发现的第三个

热电效应。汤姆逊发现,只考虑两个接头处发生的效应是不完全的,还必需同时考虑沿单根金属线由于其两端温度差而产生的电动势。因此在由 A, B 两种金属组成一个回路的两接点处温度分别为  $T_1$  和  $T_2$  时,由汤姆逊效应产生的电动势应为  $\int_{T_2}^{T_1} \mu_A dT - \int_{T_2}^{T_1} \mu_B dT$ , 式中  $\mu$  称为汤姆逊系数,下标代表不同的金属,两种金属中的电动势是反向的。这样,由塞贝克效应和汤姆逊效应所产生的总电动势为:

$$E = S_{AB} T_1 - S_{AB} T_2 + \int_{T_2}^{T_1} (\mu_A - \mu_B) dT \quad (8-1)$$

### 8.1.2 热电材料及其应用

合金热电材料是最重要的热电材料之一,根据塞贝克效应的原理,被广泛地应用在测量温度方面,这便是我们熟知的热电偶。不同金属组合而成的热电偶适合于不同的温度范围,例如铜-康铜(60% Cu, 40% Ni)适合于  $-200 \sim 400^\circ\text{C}$ 、镍铬(90% Ni, 10% Cr)-镍铝(95% Ni, 5% Al)适合于  $0 \sim 1\,000^\circ\text{C}$ 、铂-铂铑(87% Pt, 13% Rh)可使用到  $1\,500^\circ\text{C}$  等等。热电效应还广泛地被用于加热(热泵)、制冷和发电等,尤其是发电方面的研究最受重视。虽然温差发电效率低而成本高,但在一些场合,如高山、极地、宇宙空间等其他能源无法使用的情况下,温差发电可以长时间地提供大功率能源就显示出其独特的意义。这类发电机制作简单,首先在  $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$  真空度下相继在铝衬底上蒸镀厚度为几微米的铋、硒、银三层薄膜,再在铝衬底和银膜上用含银化物焊料分别焊上铜导线,即成为发电元件,铝、银分别构成正、负极。研究得较多的合金热电材料是碲化铋( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )、硒化铋( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ )、碲化锑( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ),用于低温温差发电,也用于制冷。如毫瓦级或瓦级功率的核温差电池通常由铋-碲热电堆与氧化钷燃料盒组成。除一些合金外,一些半导体(如碲化铅  $\text{PbTe}$ )、氧化物、碳化物、氮化物、硼化物和硅化

物也有可能用于热电转换。但一般认为具有较高塞贝克系数的硅化物应用前景可能比较乐观,它还兼具容易形成固溶体、工作温度高等优点。聚偏氟乙烯及其共聚物也能产生热电效应,被称为热电聚合物。

## 8.2 压电材料

### 8.2.1 压电效应与逆压电效应

压电材料是实现机械能与电能相互转变的工作物质。这是一类具有很大潜力的功能材料。

当压电材料受到机械应力时,会引起电极化,其极化值与机械应力成正比,其符号则取决于应力的方向,这种现象称为正压电效应;反过来,材料在电场作用下,产生一个在数量上与电场强度成正比的应变,这种现象称为逆压电效应。逆压电效应中由电场引起应变的方向由凯迪(Cady)法则确定:无论应变与极化强度是由机械力引起的(正效应)还是由外加电场引起的(逆效应),与给出应变相应的极化强度方向总是一样的。

### 8.2.2 压电材料及其应用

罗谢尔盐(酒石酸钾钠)、石英晶体是早期发现的压电材料,另一些研究得较多的压电材料有磷酸二氢铵(ADP)、酒石酸乙二胺(EDT)、酒石酸二钾(DKT)等,这些材料都在技术上获得一定的应用。人们发现,所有的晶体在铁电态下也同时具有压电性,即对晶体施加应力都将改变其电极化状态。一个晶体可能是压电晶体却未必具有铁电性。例如石英是压电晶体,但并非铁电晶体;而钛酸钡是铁电体,也是压电体。实际应用得更多的是陶瓷多晶压电材料,其中比较典型的是钛酸钡和锆钛酸铅。钛酸钡在 $120^{\circ}\text{C}$ 以上具有立方结构,是顺电相,八个钡原子位于顶点,六个氧原子处于面心位置,但钛原子行动比较自由,当温度降至 $120^{\circ}\text{C}$ 以下时,钛原子由中心移向与六个氧原子中的一个原子很接近的位置,从而使晶胞成为一个永久性偶极子,同时晶胞结构发生变化,变为四

方晶系的铁电相。因此在铁电轴的方向上,其长度增加,而在与其成垂直的方向上,长度减小。在强静电场作用下,本来无规则分布的电畴按着电场的方向规则排列而使得材料在场的方向上长度有所增加,虽然横向同时产生长度收缩,但由于结合得不够充分,事实上难以维持体积不变,而是产生一个所谓体积电致伸缩效应。另外,电畴转向需要时间,因而在交流电场作用下,陶瓷体积大小的相应变化总是落后于所加交流电场的变化,从而造成滞后效应。极化场去掉后保持下来的极化强度为剩余极化强度。为了充分极化,对这种材料需要一定的预极化,然而即使经过充分预极化的材料,其剩余极化在电场去除后还将随时间延长而老化,在使用过程中受电场、温度、应力等影响还会加速老化,这是压电陶瓷材料的一个主要缺点。单晶压电材料除石英晶体外,使用最多的是铌酸锂( $\text{LiNbO}_3$ )。石英晶体属六方晶系, $X$ 、 $Y$ 轴方向施加应力都会产生压电效应,但 $Z$ 轴方向的任何应力均不产生压电效应。 $\text{LiNbO}_3$ 属畴变的钙钛矿结构,其机电耦合系数大、传输损耗小,具有优良压电性能。 $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{LiCaO}_2$ 等也是很有希望的单晶压电材料。

近年来,压电半导体用于微声技术,可作为制造换能器的材料,其研究发展速度很快。制作压电半导体的主要候选材料有 $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdTe}$ 等Ⅱ~Ⅳ族化合物和 $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{AlN}$ 等Ⅲ~Ⅴ族化合物。这些化合物大都属于闪锌矿型和纤锌矿型的结构。在微声技术上使用最多的是纤锌矿型晶体 $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ 和 $\text{ZnO}$ 等,其机电耦合系数大,且兼有光电导性,由光照可以控制其载流子浓度。

压电材料作为体材料在机电转换和声学延迟介质方面已获得了广泛的使用,但体材料一般尺寸较大,限制了其在高频方面的应用。为此压电材料薄膜化是一个重要研究方向。

近年来发现,除了无机的单晶和多晶外,不少有机聚合物也有压电性能,而且有的聚合物(如聚氟乙烯)的压电性能相当好。与

其他压电材料相比,聚合物压电材料具有声阻抗和介电常数低、柔软性和击穿电压高、耐机械热冲击并能制作大面积薄膜等优点,其前景十分诱人。

压电材料被用来制造各种传感器,还有许多其他用途。

### 8.3 光电材料

#### 8.3.1 光电效应

在光的照射下电路中产生电流或电流变化的现象称为光电效应。光电效应可分为三类。

(1)在光作用下能使电子从物体表面逸出的称为外光电效应或光电发射,其所释放的电子称为光电子。1887年由赫兹(H. R. Hertz)首先发现光电现象。这一现象不能简单地用光是一种波动来解释,1905年爱因斯坦(A. Einstein)引入光子概念才满意地说明了这种现象。他认为光由一群光子组成,当每个光子的能量超过某一数值(逸出功)时,就能从被照金属中释放一个电子,每个被释出电子的能量等于光子能量减去其逸出功,所以光子能量越大(即波长越短),电子速度就越大;而光子越多(即光越强),电子数目也就越多。这就表明,光不仅具有波动性,而且具有粒子性。光电发射是电磁辐射被物体吸收的主要过程之一。利用这一效应可以制成真空光电管或真空光电池、光电摄像管、光电倍增管等器件,它们在自动控制、电视等方面都有重要的应用。

(2)能使物体电阻值改变的称为内光电效应或光导效应。这一效应在一些半导体中表现得很显著。它们在受到光照射时,因价带中的电子吸收了能量比禁带宽度大的光子而跃迁到导带,从而产生了传导电子和空穴,因而使半导体的电阻显著减小,利用这个现象,可以制成光敏电阻等。

(3)能够产生一定方向电动势的称为阻挡层光电效应或光生伏特效应或光伏效应。为了说明光伏效应,可以先看一看图8-1所示出的P-N结半导体的能级图。当P型和N型材料各自分

开时,两个费密能级之间的能量差为  $eV_0$ ;它们之间的结形成后(例如在原先已掺有施主杂质的晶体中再把过量的受主杂质扩散到半晶体内),导带中电子由N型区域流向P型区域,而空穴则在价带中以反方向流动。P-N结两边的电荷必然相等,便得如图8-1(b)所示的能垒图。图中标出了在结附近电离的施主和受主离子。假定在P型硅上以扩散法制成一个浅的P-N结,当薄层N型表面受到太阳光照射时,能量大于禁带宽度的光子由本征吸收在结的两边产生电子-空穴对。由于P-N结势垒区存在较强的内建场(自N区指向P区),使P区的电子穿过结进入N区,N区的空穴进入P区,形成了自N区向P区的光生电流,如图8-1(c)所示。这样的载流子运动因中和掉部分空间电荷,使内建场势垒降低,从而使正向电流增大。当光生电流和正向电流相等时,结的两端建立起稳定的电势差  $V$ (P区相对于N区是正的),这就是光生电压,这时势垒降低为  $e(V_0 - V)$ 。在P-N结开路的情况下,光生电压达到最大值。如果将P-N结与外电路接通,只要光照不停止,就会有源源不断的电流通过电路,P-N结起到了电源的作用。这种把光能转变为电能的现象就是所谓的光伏效应。利用光伏效应可以借助于阻挡层把辐射能变为电能。所谓阻挡层就是在半导体与金属之间所形成的一层厚度约为  $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{cm}$  的薄膜,这层膜的电阻很高,并具有单向导电性。这就是说,半导体在受到辐射通量照射时,阻挡层只能让产生的光电子向一个方

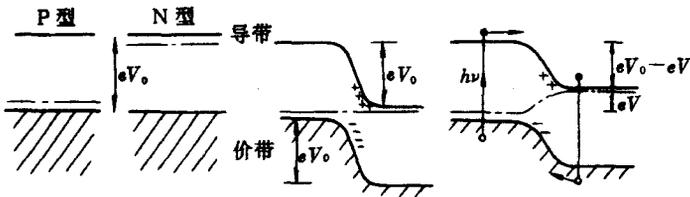


图8-1 P-N结能带图

(a) 分开的P型和N型材料 (b) 形成P-N结(无光照) (c) 光照激发

向运动,而不让它向相反的方向运动。由于在辐射通量作用下产生电子的单向运动,在阻挡层(或称障层)的两面就产生电位差,于是形成光电池。

### 8.3.2 光电池材料

在光电池性能研究中,发现产生光电流的大小与半导体的有关特性,特别是禁带宽度有关。因此为寻找效率较高的光电转换材料,首先从选择具有合适禁带宽度的材料入手。对于不同禁带宽度的半导体来说,只能吸收一部分波长的辐射能量以产生电子-空穴对。以太阳光谱为例,材料的禁带宽度越小,太阳光谱的可利用部分就越大,但同时以太阳光谱峰值附近被浪费的能量也越大。因此只有选择具有合适禁带宽度的材料,才能更有效地利用太阳光谱。其次,被吸收的光子能量中只有一部分被用来产生电子-空穴对,其余的光子能量将传递给晶格振动,即能量以热的形式损耗掉。计算表明,用禁带宽度为 $0.9\sim 1.5\text{eV}$ 范围内的半导体制成的光电池,其用以产生电子-空穴对的能量最大,约占总投射能量的50%左右。因此,设计太阳能光电转换装置时,应该尽量选择禁带宽度在这一范围内的半导体。

在各类太阳能电池中,硅太阳能电池的数量占第一位。这是因为它的生产工艺成熟,不但能生产出各种电阻率的光电晶体,而且还能掺入不同的杂质;也因为硅的禁带宽度为 $1.07\text{eV}$ ,位于能获得最大输出功率的理想太阳光谱范围内;此外,就太阳辐射能的利用来说,硅太阳能电池的光谱响应曲线与太阳光谱曲线接近;最后还因为在硅表面形成一层透明的表面氧化层,其折射率介于硅与周围空气的折射率之间而使硅的反射能量损失达到最小。InP, GaAs, CdTe, CdS等也是目前研究得较多的太阳能电池材料。

目前使用的太阳能电池仍然只限于单晶材料和薄膜材料。单晶材料成本太高;薄膜材料具有质轻、面积大、耐辐射、可弯曲、造价低等优点,但工艺复杂、效率不高、质量又不稳定。因此,人们探索使用工艺简单的陶瓷材料来制造太阳能电池,它具有制备简单、

成本低廉、能充分利用光伏效应的优点。近年来硫化镉陶瓷太阳能电池发展很快,其缺点是稳定性尚差。人们也在探索低成本的多晶硅、非晶硅材料用于制造太阳能电池的可能性。此外,还有金属-氧化物-半导体材料,这里所使用的半导体是用气相外延沉积法生长在(1 0 0)GaAs 衬带上的掺 Te 的 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.48),背面的欧姆接触点是在 480℃ 的 H<sub>2</sub> 中作短时烧结的掺 Ge 的 Au。其他种类的太阳能电池还有 CuInSe<sub>2</sub>/CdS(P-N 异质结),GaAs/Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As, InP/CdS, P-InP/N-CdS, PGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As-PGaAs-NGaAs 等。

## 8.4 热释电材料

### 8.4.1 热释电效应

热释电效应是另一个与热有关的电现象。当一块铁电晶体被一束调制光照射时,晶体自发电极化强度  $P_s$  随温度  $T$  的变化  $dP_s/dT$  引起了晶体表面电荷的变化,于是在与晶体相连接的负载电阻  $R_s$  上产生了电压信号  $\Delta V$ 。通常,存在如下关系:

$$\Delta V = A \times R_s \frac{dP_s}{dT} \times \frac{dT}{dt} \quad (8-2)$$

式中,  $dP_s/dT$  称为材料的热释电系数;  $A$  为电极面积。这里必须假设调制频率  $f > (1/R_s C)$  (其中  $C$  为电容)和  $R_s < R$  ( $R$  为漏电阻)。一般在居里点之下,  $dP_s/dT$  的值可由饱和极化-温度曲线推算出来。对于极化后的铁电单晶,温度的升降将使  $P_s$  发生变化,于是晶体两端电极上的电压也发生变化。但在闭合回路中,由于产生热释电流  $I$  而重新建立了平衡,因此,  $I$  的值可由下式计算:

$$I = A \times \frac{dP_s}{dT} \times \frac{dT}{dt} = \frac{dP_s}{dT} \times \frac{f}{l\rho C_p} \quad (8-3)$$

式中,  $A$  为电极面积;  $l$  为晶体的厚度;  $\rho$  为晶体的密度;  $C_p$  为晶体质量定压热容;  $dT/dt$  为加热速率。由于  $P_s - I$  曲线的斜率在靠近居里点时急剧增大,为了得到高灵敏度,就需要  $dP_s/dT$  的值

尽量大,所以一般都采取在刚好低于相变温度下工作。

#### 8.4.2 热释电材料及其应用

目前,热释电材料很大部分是单晶和陶瓷,它们通常都做成 $10\sim 50\mu\text{m}$ 的厚膜。例如铌酸锶钡( $\text{Sr, Ba}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)厚膜就是一个很好的热释电晶体;而掺La的SBN性能更好,其热释电系数高、高频时没有压电谐波且性能稳定。一般若选取探测材料,还必须考虑诸如对辐射的吸收性、工作频率、电导率、介电常数等因素。一般要求吸收系数尽量大,这样就可以省去一层吸收系数较大的电极涂层;在宽带工作时要求电导率和介电常数尽量小,因为这时信号是由场效应晶体管线路放大的。在使用过程中铁电体有去极化趋势而导致热释电响应的减小,因此要采用矫顽场高或居里温度高的材料。例如 $\text{LiTaO}_3$ 较低的电导率和介电常数可很好地补偿其热释电系数较小的不足。

要求热释电材料在较大的面积内其电性和光性都十分均匀,有机晶体聚偏二氟乙烯(PVF<sub>2</sub>)正好可以满足这一要求,而且热释电系数大。它适于制造简单而价廉的热释电探测器。

热释电材料是一类新型材料,可制成室温下工作的热伏特器件,且具有光谱响应宽、在很宽的频率和温度范围内显示出较高探测效率的优点。随着红外激光器的广泛应用,热释电探测器作为检测红外激光的一种新工具,正日益发挥作用。此外,它还可用于非接触测温、火车轴温监测、森林防火和无损探伤等诸方面。

### 8.5 磁光材料

#### 8.5.1 磁光效应

在磁场作用下,材料的电磁特性发生变化,从而使光的传输特性发生变化,这种现象称为磁光效应。磁光效应包括法拉第效应、克尔效应、磁双折射、磁圆振二向色性、磁线振二向色性等,其中以法拉第效应和克尔效应最为重要。

法拉第效应指的是外加磁场使原来不具有旋光性的介质具有

旋光性,因此,当平面偏振光穿过这种介质时,由于介质在沿着光的传输方向被磁化,光的偏振面会发生旋转,旋转角的大小,既与材料的性质(以费尔德常数表示)和几何尺寸有关,也与外加磁场的强度和方向有关。费尔德常数高的材料是一类十分有用的光学材料。例如在激光光学系统中的光隔离元件就需要能给出较大的法拉第旋转角的材料。费尔德常数大,旋转角随之增大,因此在玻璃材料中引入大量的 Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb 和 Bi 离子,利用色散现象(色散越大,其费尔德常数越大)能有效地提高玻璃的费尔德常数,其中尤以跃迁概率高的 Pb, Bi 和 Tl 离子更为有效;含量高达 20%~30% 的一些稀土(如 Ce, Pr 或 Tb, Dy 等)离子对提高玻璃的费尔德常数也有明显效果。虽然玻璃的费尔德常数一般比单晶小,但由于它能制成均匀的各向同性的大尺寸制品,因此还可以以增大几何尺寸的办法来使法拉第旋转角增大。

克尔效应(Kerr)是指平面偏振光从磁化介质的表面反射时变为椭圆偏振光,其偏振面相对于入射光旋转的现象。

### 8.5.2 磁光材料及其应用

许多磁性材料都有突出的磁光效应,研究得比较多的是亚铁磁性石榴石,其他还有尖晶石铁氧体、正铁氧体、钕铁氧体、二价钕的化合物、铬的三卤化物和一些金属等。

利用材料的磁光效应制作的各种磁光器件,可对激光束的强度、相位、频率、偏振方向和传输方向有效地进行控制。例如利用磁光法拉第效应可制成调制器、隔离器、旋转器、环行器、相移器、锁式开关、Q 开关等快速控制激光参数的器件,可用于激光雷达、测距、光通讯、激光陀螺、红外探测和激光放大器等系统的光路中。

磁光调制器的工作原理,如图 8-2 所示。将磁光介质放在磁化线圈中,而磁化线圈又位于起偏器和检偏器之间,通过磁化线圈电流的变化控制外加磁场强度,从而调控磁光介质使通过它的偏振光发生法拉第效应,利用其偏振面旋转角的大小,达到调制通过检偏器光强的目的。钇铁石榴石(YIG)单晶在 1.1~5.5  $\mu\text{m}$  波长

区还有高的透明度及高的法拉第旋转,很适宜做成这一波长范围内的磁光调制器。在这波长范围内,旋光主要是由八面体位置上的  $\text{Fe}^{3+}$  引起的,如果由大约 25% 的非磁离子  $\text{Ga}^{3+}$  取代  $\text{Fe}^{3+}$ ,可使饱和磁化强度下降,从而可以使所需的外加的磁场强度降低,更适于磁光调制器的制造。

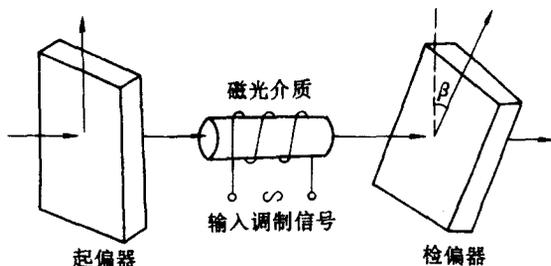
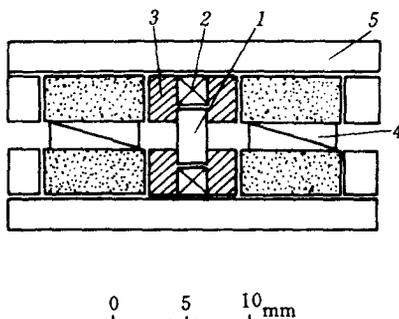


图 8-2 磁光调制器示意图

在与图 8-2 类似的装置中,线偏振光平行或反平行于试样的磁化强度而传播,通过设计使磁化强度取某一方向时无光透过,而取相反方向时可以透光,因而由磁化强度的正、反转向,光强发生从无到有的变化,制成了光开关。若将磁化恒定在一个方向上,则正向的光可以通过而反向的光不能通过,便构成光隔离器或称单向器。例如把两个相互处于  $45^\circ$  方位角的偏振器同一个  $45^\circ$  的法拉第旋转器结合在一起,就构成一个只允许在一个方向传播的光隔离器。图 8-3 所示的是钇铁石榴石磁光隔离器,一个和钇铁石榴石晶体一样厚的环形  $\text{Sm-Co}$  永磁体,产生恒定磁场加在钇铁石榴石旋转器上。在磁饱和状态下作为光隔离元件的钇铁石榴石棒其法拉第旋转角为  $45^\circ$ ,它和两个偏振器一起安装在铝制包壳中,以螺丝固定位置。硅铁磁轭是为了构成封闭磁路,来达到所需的高磁场。偏振器采用的是有增透层的格林-汤姆逊方解石棱镜。用于做  $45^\circ$  法拉第旋转器的磁光材料还有磁光玻璃(适于

1.  $0.6 \mu\text{m}$  高功率激光的隔离器),  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{EuO}$  及  $\text{InSb}$  (适于  $10.6 \mu\text{m}$  波长的  $\text{CO}_2$  激光束),  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  单晶 (适于可见光区磁光隔离器) 等。



1. 钇铁石榴石棒; 2. Sm-Co 永磁; 3. 铁钽; 4. 格林-汤姆逊棱镜; 5. 铝包壳  
图 8-3 钇铁石榴石磁光隔离器(剖面)

## 8.6 电光材料

### 8.6.1 电光效应

介质的折射率在外加电场作用下发生变化的现象称为电光效应。光在各向同性介质或沿压电晶体光轴进行时本无双折射现象, 在强电场作用下, 介质内部发生电极化而引起折射率的变化, 出现双折射, 电光效应就是电致双折射。有两种电光效应: (a) 折射率的变化与外加场强成正比的 (如压电晶体), 称为一级电光效应, 又称普克尔斯(Pockels)效应; (b) 折射率的变化与外加场强的平方成正比的 (如气体、液体和玻璃态固体), 称为二级电光效应, 又称克尔效应。

### 8.6.2 电光材料及其应用

电光材料对质量要求较高, 要求在使用波长范围内, 对光的吸收和散射要小、折射率受温度影响也要小、介电损耗角也要小; 而

电光系数、折射率和电阻率则要大。能全面满足上述要求的理想电光晶体极少,但在某个方面具有一定可取之处的材料却为数颇多,大致可按其结构分为如表 8-1 所示的五类。该表仅列举各类的少数几种典型代表。磷酸二氢钾(KDP)型压电晶体在可见光范围内是透明的,具有一次电光效应,但居里点低、易吸潮、半波电压太高等;立方钙钛矿型晶体具有二次电光效应、无吸潮性、半波电压也不高,但居里点低、成分复杂、不易生长出均匀的晶体、易受光损伤等;铁电性钙钛矿型晶体中,锂盐  $\text{LiNbO}_3$  和  $\text{LiTaO}_3$  具有较高的居里点,也易于长成优质的大单晶,但易受光损伤、半波电压也太高;闪锌矿型晶体电光效应大,其中  $\text{CuCl}$  可以透过  $0.4 \sim 20.5 \mu\text{m}$  范围的光,但易吸潮、生长也难;钨青铜型结构晶体是在  $\text{LiNbO}_3$  基础上发展起来的一类新晶体,半波电压低、不易受光损伤,可通过互相固溶调整组成而改善其不足之处,但生长困难且不易控制。

表 8-1 主要电光晶体及其性质

晶体种类		居里点 K	折射率 $n_0$	介电常数 $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	半波电压 V
磷酸二氢 钾型晶体	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	123	1.51	21	7 650
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	148	1.53	16	9 600
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	216	—	14	13 000
立方钙钛 矿型晶体	$\text{BaTiO}_3$	393	2.40	—	310
	$\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$	265	2.56	$\sim 10\ 000$	$\sim 1\ 250$
	$\text{SrTiO}_3$	33	2.38	—	—
铁电性钙钛 矿型晶体	$\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$	$\sim 283$	2.318	—	$\sim 90$
	$\text{LiTaO}_3$	933	2.176	—	2 840
	$\text{LiNbO}_3$	1 483	2.286	$\epsilon_a = 98$ $\epsilon_o = 51.5$	2 940
闪锌矿 型晶体	ZnS	—	2.36	8.3	10 400
	GaAs	—	3.60	11.2	$\sim 5\ 600$
	CuCl	—	2.00	7.5	6 200

续表

晶体种类		居里点 K	折射率 $n_0$	介电常数 $F \cdot m^{-1}$	半波电压 V
铌青铜 型晶体	$Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$	333	2.31	6 500	37
	$K_3Li_2Nb_5O_{15}$	693	2.28	100	330
	$Ba_2NaNb_5O_{15}$	833	2.37	51	1 720

电光材料最重要的用途是制造光调制元件。通常,在加上或撤去电场后  $10^{-9} \sim 10^{-11} s$  的时间内电光效应立即发生或消失,故可用来迅速调节光的强度。以压电晶体磷酸二氢钾配有透明电极制成的普克尔斯盒或以硝基苯液体盛于装有电极的透明盒中制成的克尔盒,置于两个尼科尔(Nicol)棱镜中间,可用作控制光强的开关或光调制器(尼科尔棱镜起起偏器、检偏器作用)。由于压电晶体的一级电光效应比液体的二级电光效应灵敏且便于使用,故普克尔斯盒比克尔盒应用普遍。以压电晶体磷酸二氢钾(用于可见光区)和砷化镓(用于红外区)制成的普克尔斯盒作为激光调制器,可用于电视、光通讯和光闸等方面。此外,电光材料还用于光偏转、可变谐振滤波和电场的测定等方面。

## 8.7 声光材料

### 8.7.1 声光效应

介质在超声波作用下其光学折射率发生变化的现象称为声光效应。声波使介质的密度(因而也使介质的折射率)发生周期性变化,形成一种所谓的声光栅,其间隔等于声波波长。这种声光栅使射来的光波发生衍射,从而可以控制光波的传播方向或强度,有时也把声光栅对光波的衍射作用称为声光效应。

声光效应中最重要的是拉曼(Raman)声光衍射,即当声波频率较低、光线平行于声波波面通过声光栅时,出现衍射光强的分布与普通光栅相类似的衍射。零级两边对称出现多级衍射极值,强

度逐渐下降。另一种声光效应叫布喇格声光衍射,它是在声波频率较高、光传播方向上声场厚度较大、光线以布喇格角入射到声波光栅时出现的衍射。这种衍射的光强分布为不对称,只能出现零级或 $\pm 1$ 级衍射极限。因此,若能合理选择参数,可使全部入射光集中于零级或 $\pm 1$ 级衍射极值上,导致高的能量转换率。

### 8.7.2 声光材料及其应用

声光材料有液体也有固体,但由于液体对声波和热的作用易于产生骚动,不能保持稳定的光学性能,超声衰减也大,因此现代声光材料转向固体。在固体材料中多采用无机固体材料,因为有机固体材料声波吸收严重,在输入声波功率增大时光学性质容易变坏。玻璃的超声波吸收系数较大,因此限制它在高频下的使用,目前玻璃声光材料只能在100MHz以下使用,但玻璃具有价格便宜、易于制成大尺寸、且加工方便等优点,仍是主要的声光材料。象碲玻璃,虽然超声吸收系数较大,但声光性能指数比较高,在低频范围内具有很大实用价值;石英玻璃性能指数虽小,但超声波吸收系数也小,因此仍有可取之处;硫系玻璃折射率高、声速小,因此性能指数较高,有希望用于高频范围。玻璃可以通过调整组分来使其超声波吸收系数和声速随温度的变化率尽量减小,但在提高性能指数方面就不及可发挥各向异性特点的晶体材料。声光晶体含有高极化率的重离子,如Pb, Te, I等元素离子时,晶体密度大、声速小,熔点较低时因质地较软,也可使声速较小。性能较好的声光晶体有 $\alpha - \text{HfO}_3$ ,  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{MoO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ , Ge,  $\alpha - \text{HgS}$ ,  $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ 等,其中, $\text{PbMoO}_4$ 在使用氩离子激光时有利。 $\text{TeO}_2$ 晶体生长比较容易,在 $[1\ 1\ 0]$ 晶向横波性能指数很大,在 $[0\ 0\ 1]$ 晶向传播的纵波具有与 $\text{PbMoO}_4$ 差不多的性能,在 $(0\ 0\ 1)$ 晶面内与 $[1\ 1\ 0]$ 成 $39.5^\circ$ 角的方向上传播的横波其声速温度系数为零。 $\text{Pb}_2\text{MoO}_3$ 晶体生长容易,从可见光到红外区晶体都是透明的,沿X轴传播的纵波和沿Y轴偏振的光束相互作用的性能指数很大,而超声波吸收系数却较小。 $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ 晶体纵波性

能指数比  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{PbMoO}_4$  大 40%, 而超声波吸收系数小, 故性能甚优, 但不能用于蓝光。以上晶体声光材料除  $\text{PbMoO}_4$  的熔点为  $1600^\circ\text{C}$  外, 其余的熔点均在  $700\sim 1000^\circ\text{C}$  的低温区。

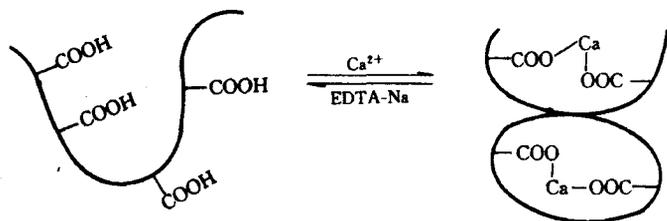
声光材料主要用于制造调制器、偏转器、滤波器和相关器等。

## 8.8 具有能量转换功能的聚合物

### 8.8.1 转换成机械能的聚合物

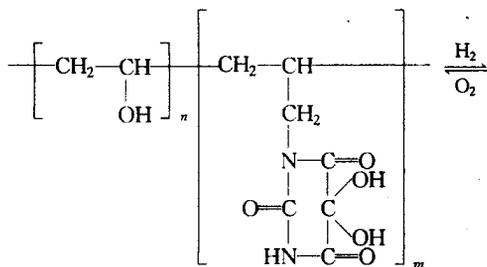
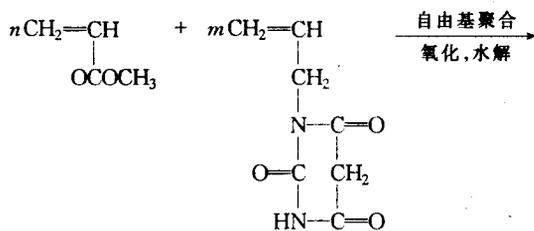
#### 1. 将化学能转换成机械能

聚合物电解质因 pH 值、盐浓度、介质的介电常数改变能改变其溶解度和链的构象而使其尺寸发生相应变化。利用这个原理, 固体聚合物的收缩或膨胀作为盐浓度和 pH 值的函数而使化学能转变为机械能有了可能。例如, 甲基丙烯酸和二乙烯基苯 (1% ~ 4%) 的共聚物、磷酸化的聚乙烯醇纤维因伴随 pH 值的改变而收缩 - 膨胀; 聚丙烯酸用丙三醇或聚乙烯醇交联成酯, 基于其中和度和尺寸均可改变 300%, 甚至在大于聚合物自重 5 000 倍的负荷下也能产生约 30% 可逆的膨胀 - 收缩。这是因为聚合物链取一适当平衡构象去平衡由于中和度和离子离解的变化而引起的亥姆霍兹自由能的变化。在聚丙烯酸中加入含有  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  等的盐类, 因这些金属盐不溶于聚丙烯酸, 因此主要是体积收缩效应; 如果交替地加入含有  $\text{Ca}^{2+}$  作交联剂和 EDTA - Na 盐作  $\text{Ca}^{2+}$  的掩蔽剂, 就能使聚乙烯醇 - 聚丙烯酸纤维反复地收缩和膨胀。这一点同生物体系中  $\text{Ca}^{2+}$  能诱发肌肉收缩的效应相关联是很有意思的。合成聚合物的收缩起因于通过离子键或氢键产生的分子内和分子间的交联:

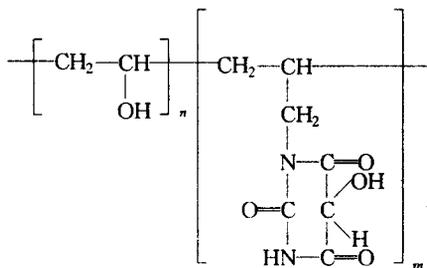


利用配价键的形成也能完成收缩 - 膨胀循环。

也可以利用氧化 - 还原反应。例如,将乙酸乙烯酯与 *N*-烯丙基巴比土酸的共聚物转化为乙烯醇(80%) - 烯丙基阿脉(20%)共聚物,在阿脉 $\rightleftharpoons$ 脛尿酸的氧化还原过程中,阿脉共聚物会产生约 20% 的收缩和膨胀:



伸长型(阿脉)



收缩型(脛尿酸)

同样在聚乙烯醇 -  $\text{Cu}^{2+}$  体系中,通过  $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$  还原导致螯合物破坏可使聚合物膨胀;由于  $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$  的氧化反应能在空气中自发进行,所以可能设计一种可逆的膨胀 - 收缩循环。

结晶度和高次结构的改变也能用于能量转换。例如,当胶原蛋白浸于  $\text{LiBr}$  溶液 ( $5\sim 6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 中时,由于蛋白质结晶的破坏会引起约 8% 的体积收缩,因而利用聚合物晶体的溶解-再结晶过程可以实现聚合物的收缩和膨胀,将化学能转化为机械能,其装置如图 8-4 所示。甲醛交联的胶原蛋白在浓度分别为  $11.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{LiBr}$  溶液浴槽中收缩和膨胀,皮带收缩产生的力传递到具有较大直径的 C 轮并造成其逆时针转动, B 轮转速可达  $40\text{ 周}\cdot\text{分}^{-1}$ ,只要维持两浴槽溶液浓度恒定,所驱动机器就不会停止下来。

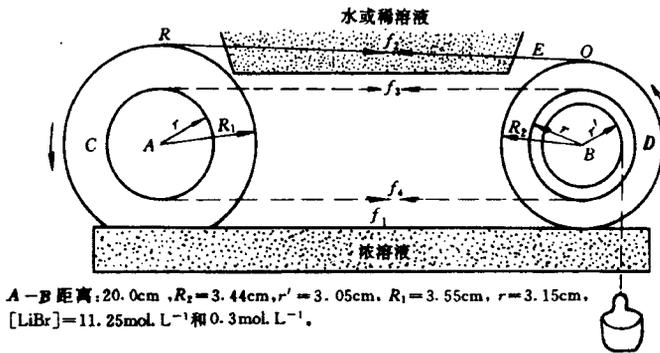


图 8-4 化学能转换为机械能的装置

## 2. 将热能转换为机械能

热能向机械能转换比化学能的转换更有意义,因为它可利用几十摄氏度的低温热源,只需反复加热冷却而不涉及化学变化,装置简单,响应较快。例如,在少量聚乙二醇存在下,聚甲基丙烯酸甲酯薄膜的尺寸变得对温度十分敏感,在  $10\sim 40^\circ\text{C}$  温差间薄膜长度的膨胀和收缩实际可达 90%。这样大的尺寸变化是由于两种聚合物之间有络合物的形成和解离造成的。络合物的形成,即两种聚合物间的作用力并不是简单的氢键,还包括聚甲基丙烯酸甲

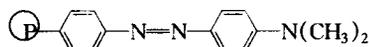
酯中的甲基基团和聚乙二醇主链上的亚甲基基团之间的疏水作用。在此温度范围内,其疏水作用随温度的提高而强化。聚乙二醇的最佳相对分子质量为 2 000~3 000,相对分子质量太高则在使用温度范围内形成的络合物都很稳定,观察不到收缩与膨胀现象;聚乙二醇浓度过低则机械-化学过程成为不可逆的过程。

### 3. 将光能转换为机械能

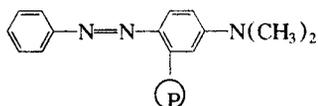
光能向机械能转换的原理是聚合物材料的可逆光化学形变。作为光物理化学过程,激发态的相互作用,例如激态缔合物和激态复合物的形成,可能是聚合物形变的起因。然而,这些现象寿命极短( $10^{-7} \sim 10^{-9}$ s),而且在稳定光照射下高浓度的贮存是不切实际的。因此,光异构化被认为是一个适宜的基元过程。例如,丙烯酸乙酯和 8,8'-二丙烯酰氧次甲基双光致变色 D 的共聚物薄膜在光照射下体积收缩,停止光照后体积立即恢复原状,这个过程可以反复多次。

二偶氮苯的光异构化也能应用于光收缩性聚合物。当其与一种聚电解质键合时,由于它疏水缔合的吸引力和静电排斥力相互平衡使聚合物具有一定尺寸。受到光照后,空间上不利于分子缔合的顺式结构增加,导致聚合物链膨胀[图 8-5(a)]。带电荷的偶氮苾染料(直接菊黄),当其处于反式结构时可吸附在聚合物链上,而受到光照射后变成的顺式结构则几乎不能吸附[图 8-5(b)]。

官能团固有活性是决定聚合物能量转换能力的重要因素。例如苯乙烯-乙烯基-N,N-二甲基氨基偶氮苯(9:1)共聚物,当其结构为:



其顺式-反式异构化速率相当慢,尤其是聚合物薄膜复原的半衰期长达 150s,而当其结构为:



尽管与前者仅有微小差别,但却大大加快了异构化速率,聚合物薄

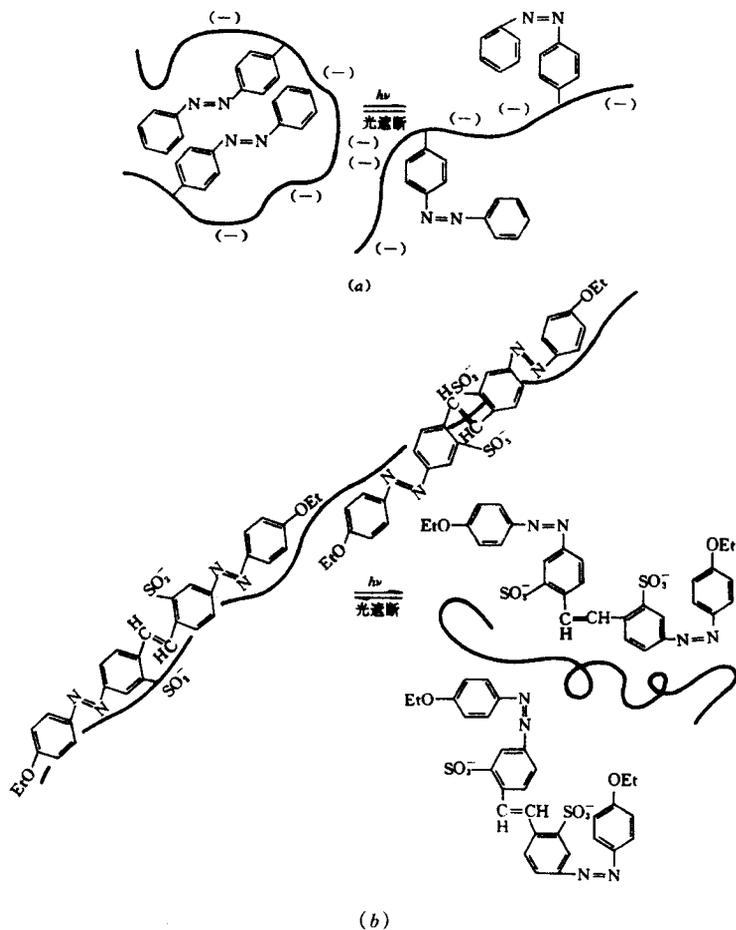


图 8-5 光异构化导致分子相互作用的变化

(a) 疏水相互作用和静电相互作用间的平衡发生变化(负电荷:  $-\text{COO}^-$  等);

(b) 因偶氮芪染料的光异构化而导致染料对聚合物吸附的变化

膜复原的半衰期仅 7s, 甚至比聚合物处于溶液中复原速率还要快。因为功能聚合物材料多以固体材料形式使用, 这样的事实是很有意义的。上述的例子中, 聚合物的能量转换作用来自聚合物分子内和分子间官能团的相互作用, 聚合物分子间的相互作用受到一次(化学的)结构、二次结构和包括在结晶度和分子取向方面不同的高次结构的控制。一种新的方法正逐渐用来将聚合物的作用解释为与分子相互作用有关的分子现象。

### 8.8.2 转换光能的聚合物

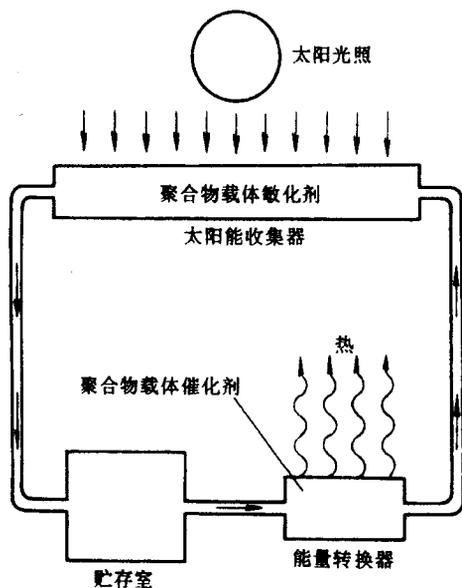
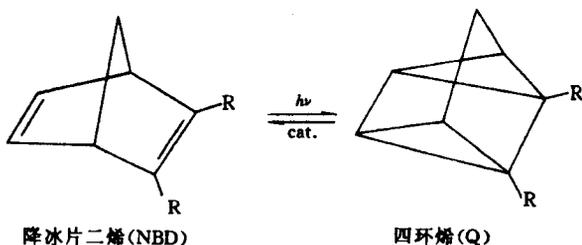


图 8-6 聚合物载体用于光能-化学能-热能的转化体系

图 8-6 是将光能转换为热能的示意图, 其中的聚合物本身并不是贮存能量的材料, 但可用作催化剂。例如, 降冰片二烯(NBD)吸收光能后异构化为四环烯, 用  $\text{CuCl}$  或其他的低价金属络合物能

敏化这个光化学转换；而  $\text{Pd}(\text{NBD})\text{Cl}$ ,  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$  等则可催化逆向的热化学反应，即使四环烯异构化为降冰片二烯，同时放出热量：



利用这样一个异构化循环就可能将光能转化为热能。聚合物在这个过程中主要作用是分别与敏化剂、催化剂键合，既可避免敏化剂与催化剂混合，又能提高它们的敏化及催化效率。

电导性聚合物，如聚乙炔可能形成 P-N 结而用于光电池，实现光能向电能的转化，聚乙炔低的电阻率是降低光电池内部电阻的有利条件。

上述一些应用仍处于萌芽状态，尽管如此，能量转换是一个有前景的研究领域，在这个领域中，聚合物有着广阔的用武之地。

90 年代出现了多孔硅材料 (porous silicon)，具有较好的应用前景。另外固体电解质也成为一种功能材料，并且应用得较早。

瞻望 21 世纪，人们提出将传统的结构材料与功能材料统一为融合材料 (synerge material)。该材料既具有结构材料的机械特性，又具有功能材料的功能特性，在材料设计和结构控制方法上要求实现原子级、纳米级、微米级和毫米级的多层次融合，达到同一材料的多功能性、高可靠性以及环境适应性的同步融合。

## 参 考 文 献

1. 苏勉曾. 固体化学导论. 北京: 北京大学出版社, 1986
2. 杨宏秀. 无机固体化学. 天津: 天津教育出版社, 1995
3. Rao C. N. R. Gopalakrishnan J. *New Directions in Solid State Chemistry - Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design*. Cambridge: Cambridge University Press, 1986
4. (美) 伐因斯坦. K. 著. 现代晶体学. 吴自勤译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992
5. West Anthony R. *Solid State Chemistry and its Applications*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1984
6. 黄昆原著. 韩汝琦改编. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1993
7. Newnham Robert E. *Structure - Property Relations*. Springer Press, 1975
8. Hall C. *Polymer Materials*, Macmillan Press Ltd., 1981
9. Metselaar R. Heijligers H. J. M. and Schoonman J. *Solid State Chemistry*, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1983
10. Cheetham A. K. and Day Peter, Oxford: Oxford University Press, 1992
11. 崔秀山编著. 固体化学基础. 北京: 北京理工大学出版社, 1991
12. 徐祖尧, 李鹏兴主编. 材料科学导论. 上海: 上海科学技术出版社, 1986
13. (日) 化学技术杂志 MOL 编辑部编. 新材料及其应用. 陈国权, 池文俊译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989
14. (瑞典) 拉贝克. J. F. 高分子科学实验方法. 吴世康, 漆宗能等译. 北京: 科学出版社, 1987
15. 童凤昭编. 工程材料. 上海: 上海交通大学出版社, 1987
16. 张云兰, 刘建华编. 非金属工程材料. 北京: 轻工业出版社, 1987
17. Flinn R. A. Trojan P. K. *Engineering Materials and Their Applications*. Houghton Mifflin Company Boston, 1981
18. 冯文麒, 姚中株编. 工程材料与化学. 北京: 高等教育出版社, 1989
19. 陈志源, 林江编. 高强度材料学. 上海: 同济大学出版社, 1994

20. 叶湘涛编. 强韧的材料. 台北: 中华出版社, 1970
21. 西安交通大学《低温材料》编写组编. 低温材料. 北京: 机械工业出版社, 1988
22. 师昌绪编. 新型材料与材料科学. 北京: 科学出版社, 1988
23. 文学敏等编. 新材料及其应用. 北京: 科学技术文献出版社, 1988
24. 中国科协学会工作部编. 新材料研究. 上、下册. 第二届中国材料研讨会论文集, 1988
25. 金志浩, 周敏恩编. 工程陶瓷材料. 北京: 机械工业出版社, 1986
26. 梁光启编. 工程非金属材料基础. 北京: 国防工业出版社, 1985
27. (日) 倉田正也著. 理想に挑む非金属. 東京: 日本工業調査會, 1981
28. 北京农业机械化学院编. 机械工程非金属材料学. 北京: 农业出版社, 1986
29. 张绶庆编. 新型无机材料概论. 上海: 上海科学技术出版社, 1985
30. 吴云书等编. 现代工程合金. 北京: 国防工业出版社, 1983
31. (日) 堂山昌南, 山本良一著. 尖端材料. 邝心湖等译. 北京: 电子工业出版社, 1987
32. 章熙康编. 非晶态材料及其应用. 北京: 北京科学技术出版社, 1990
33. 徐修成编. 高分子工程材料. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1990
34. (英) 霍尔. G. 聚合物材料. 王佩云, 曾家华译. 北京: 轻工业出版社, 1985
35. 张留成编. 高分子材料导论. 北京: 化学工业出版社, 1993
36. Hull. D. An Introduction to Composite Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1981
37. Richardson. M. O. W. Polymer Engineering Composites. Applied Science Publishers Ltd London, 1977
38. 赵渠森编. 复合材料. 北京: 国防工业出版社, 1979
39. 林启昭编. 高分子复合材料及其应用. 北京: 中国铁道出版社, 1988
40. 宋焕成, 赵时熙编. 聚合物基复合材料. 北京: 国防工业出版社, 1986
41. Sheldon. R. P. Composite Polymeric Materials. Applied Science Publisher Ltd, 1982
42. 陶婉蓉等编. 高性能聚合物基复合材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1989
43. (美) 克雷德·肯尼思. G. 金属基复合材料. 温仲之译. 北京: 国防工业出版社, 1982
44. 宋焕成, 张佐光编. 混杂纤维复合材料. 北京: 北京航空航天大学出版社,

1989

45. 温树林编. 现代功能材料导论. 北京: 科学出版社, 1983
46. 耿文范编. 神奇的现代新材料. 北京: 兵器工业出版社, 1991
47. 肖纪美编. 材料的应用与发展. 北京: 宇航出版社, 1988
48. 于维平编. 未来的材料科学. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1990
49. 李湘洲编. 材料与材料科学. 北京: 科学出版社, 1984
50. 丁马太编著. 材料化学导论. 厦门: 厦门大学出版社, 1995
51. (日)石川欣造著. 开拓未来的新材料. 王魁汉等译. 北京: 冶金工业出版社, 1989
52. (日)足立吟也, 島田昌彦著. 無機材料科學. 化學同人, 1982
53. (日)伊勢典夫, 田優岩夫著. 特种聚合物导论. 余鼎声等译. 北京: 化学工业出版社, 1989
54. 甘子钊等编. 氧化物超导材料物性专题报告文集. 北京: 北京大学出版社, 1988
55. 黄德群等编. 新型光学材料. 北京: 科学出版社, 1991
56. 刘湘林等编. 磁光材料和磁光器件. 北京: 北京科学技术出版社, 1990
57. (日)雀部博之著. 导电高分子材料. 曹镛等译. 北京: 科学出版社, 1989
58. 胡乔木等著. 中国大百科全书, 化学 I. II. 北京: 中国大百科全书出版社, 1989
59. Nault W. H. Science Year. The World Book Science Annual Field Enterprises Educational Corporation, 1985~1995
60. 自然科学年鉴编辑部. 贺崇寅, 陈文鑑编. 自然科学年鉴. 上海: 上海翻译出版公司出版, 1985~1995
61. 顾菡珍等编著. 相平衡和相图基础. 北京: 北京大学出版社, 1991
62. 王绪威编. 非晶态材料及应用. 北京: 高等教育出版社, 1992
63. (美)泽仑. R. 著. 非晶态固体物理学. 黄昀等译. 北京: 北京大学出版社, 1988

# 索 引

## 一 画

一阶相变	2-105
一级电光效应	8-370
乙烯-三氟氯乙烯共聚物	6-259
乙烯-四氟乙烯共聚物	6-258

## 二 画

二元系相图	2-95
二级电光效应	8-370
二阶相变	2-105
人工合成金刚石	6-218
人造牙齿	7-335
人造心脏	7-334
人造血管	7-334
人造肾	7-335
人造宝石	6-220
人造金刚石	6-218
人造肺	7-335
人造骨骼	7-335
人造黑金刚石	6-219
几何变换	2-30

## 三 画

三元系	2-99
三电弧法	4-181, 4-184
三氟氯乙烯-偏氯乙烯共聚物	6-259

工程塑料	6-251
大漆	1-4
火焰原子发射法	3-162
刃位错	2-66
马氏体	6-243,7-267,7-268,7-269
马氏体相	6-214,7-267
马氏体相变机理	7-267,7-270

#### 四 画

天然材料	1-1
夫伦克耳缺陷	2-52
无坩埚悬浮区熔技术	4-184
无定形材料	4-182
无规密堆积	2-80
无规密堆硬球模型	2-80
不饱和聚酯	6-257
太空中制备材料	6-250
中心反演	2-30
中心团	7-293
中间相	2-92
内聚能密度	2-121
贝陀立式化合物	2-64
化学气相沉积法(CVD)	4-177,4-183,6-209,6-243,6-263
化学气相法	6-201
化学反应法	6-213
化学功能	7-297
化学过程	1-15
化学位移	3-158
化学缺陷	2-51
反夫伦克耳缺陷	2-58
反应-扩散过程	4-172
反肖特基缺陷	2-59

反射率各向异性	5-195
反铁电	7-344
反铁电材料	7-344
反渗透膜	7-318, 7-320, 7-323
水声功能材料	7-342
水热法	4-180, 4-185, 6-236
气体分离膜	7-322
气相外延沉积法(OVD)	7-313
气相轴向沉积法(VAD)	7-313
介电各向异性	5-194
分子复合材料	7-298
分子振动波谱	3-153
分离膜	7-316
尺寸因素化合物	2-94
双坩埚法	7-313
双体概率分布函数	2-78

## 五 画

功能材料	1-11
功能复合材料	6-264
去溶剂效应(desolvation)	4-183
可设计材料	1-3
可逆马氏体相变	7-270
石英光纤	7-311
石英玻璃	5-192, 7-312, 8-373
石英晶体	1-1
布罗沃近似法	2-61
布喇格定律	3-142
布喇格声光衍射	8-373
布喇菲格子	2-36
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料	6-251
甲亚胺化合物	7-288

电子化合物	2-95
电子自旋共振谱	3-159
电子壳层能谱	3-166
电子能谱	3-166
电化学化合物	2-94
电化学方法	4-174, 4-175, 4-186
电火花法	6-236
电光材料	8-370
电光效应	7-295, 8-370
电导率各向异性	5-195
电场效应	7-296
电弧法	4-180
电热光效应	7-296
电致伸缩材料	7-344
电流效应	7-295
电控双折射效应	7-296
电渗析	7-325
电解质非渗透性	7-329
四氟乙烯-偏氟乙烯共聚物	6-259
生长过程	2-112
生物的组织相容性	7-331
先进复合材料	1-4
外光电效应	8-363
立方晶体氮化硼	6-219
半导体	2-48
永磁材料	7-340
3-[4-(4-取代苯亚氨基)苯基]丙烯酸酯	7-291
对称元素	2-30
对称面	2-31
对称性	2-29
对称操作	2-30
发光	7-348

发光材料	7-347
发射光谱	3-161
发射波谱	3-149

## 六 画

压电材料	7-343,8-361
压电效应	7-297,7-344,8-361
压电陶瓷	7-343
压电晶体	7-344,8-372
压渗析	7-329
共有化电子	2-38
亚间隙机理	2-110
亚稳态	2-83
有色金属超塑性材料	6-222
扫描电子显微镜	3-137,3-138
扩散	2-108,4-171,7-320
扩散沉积层	2-73
扩散渗析	7-328
自由体积	7-321
自由体积率	7-321
成核过程	2-111,2-112
长程无序性	6-230
快速凝固材料	6-239
尖晶石	4-171
光化学效应	7-295
光功能材料	7-345
光生伏特效应	7-295,7-297,8-363
光电子	8-363
光电晶体	8-365
光电效应	8-363
光电材料	8-363
光电池材料	8-365

光色材料	7-351
光异构化	8-377
光导纤维	7-310
光导效应	8-363
光导原理	7-310
光致变色功能	7-352
光致变色聚合物	7-353
光能转换为机械能	8-377
光敏聚合物	7-353
团簇	4-182
刚玉	6-221
自由电子理论	2-40
向列型液晶	5-193,5-195,7-287
向列相	5-193
价带	2-45
全反射	7-311
化学合成	4-169
合成材料	1-3,1-8
合成金刚石	4-177,4-179
合金	2-88
各向异性	2-23,5-193,5-194
多孔膜	7-317,7-318
多面体外形	5-190
冲击波超高压高温合成法	6-218
波谱技术	3-148
导电玻璃	5-195
导带	2-45
红外材料	7-350
红外激光器	8-367
红宝石	7-346
纤维材料	6-205
纤维质膜	7-317

## 七 画

形状记忆合金	7-266
形状记忆树脂	7-275
近晶型液晶	5-193, 7-287, 7-291
近晶相	5-193, 5-194, 7-294
芳酰胺纤维	6-210, 6-260, 6-261
还原氯化法	6-201
直接交换机理	2-110
克尔效应	8-367, 8-368
克罗格-文克符号	2-57
杜隆-珀替定律	2-39
折射率各向异性	5-194
均匀性	5-189, 5-191
抗氧化剂	2-130
材料	1-1, 1-7
材料制备	4-169
材料革命	1-1
材料分类	1-7
材料过程	1-15
材料的发展过程	1-1
材料的结构	5-189
材料科学技术	1-1
材料结构表征	3-132
抗血栓性	7-332
抗血凝性	7-332, 7-334
抗腐蚀非晶态材料	6-235
声功能材料	7-342
声光材料	8-372
声光效应	8-372
声波吸收	8-373
杂化纤维复合材料	6-261

扭曲向列型效应	7-296
连续固溶体	2-88
卤化物晶体	7-314
含氟塑料	6-257
肖特基缺陷	2-52
吸收波谱	3-150
吸声材料	7-345
低分子透过致密膜	7-320
体积收缩效应	8-374
位移型相变	2-105
位错	2-66, 6-226, 6-230, 7-280
位错型材料	7-280
位置无序	2-76
体缺陷	2-51
应力诱导型记忆合金	7-270
间隙化合物	2-95, 6-217, 6-218
间隙式固溶体	2-88, 2-217
间隙机理	2-109
间隙原子	2-52
冶铜术	1-1
改进化学沉积法(MCVD)	7-312
改性聚砜	6-254
局部氧化还原法	4-174
局部离子交换法	4-175
汤姆逊效应	8-359
红外光谱	3-151, 3-156, 3-164
纤维增强复合材料	1-10, 7-298
纳米材料	6-236
纳米非晶固体	6-236
纳米固体	6-236, 6-238

## 八 画

环形机理	2-110
------	-------

青铜时代	1-2
表面分析技术	3-164
拉夫斯相	2-95
拉曼声光衍射	8-372
转换光能的聚合物	8-379
转换机械能的聚合物	8-374
非金属材料	1-7
非氧化物光纤	7-314
非晶体材料	5-191
非晶态	2-74
非晶态金属材料	6-229
非晶态软磁材料	6-232,7-339
非晶态催化剂	6-234
非整比化合物	2-50,2-64,5-190
拓扑无序	2-76
固化	2-18
固态反应	7-302
固态相变	2-104
固溶体	2-88,6-245
罗谢尔盐	7-343,7-344,8-361
医用聚合物材料	7-331
临界晶核	2-113
金刚砂	6-220
金属纤维	6-210,6-263
金属材料	1-7
金属基复合材料	6-261
钛镍合金	7-267,7-274
空化作用	7-345
空位机理	2-109
空间点阵	2-24
空间群	2-34
单电弧法	4-181

单晶合金	6-243
单晶法	3-146
法拉第效应	8-367
波矢	2-41
软化学法(Soft Chemistry)	4-173
软磁材料	6-232,7-338
线缺陷	2-51
贮氢材料	7-281
贮氢原理	7-281

## 九 画

玻璃	2-19,8-368,8-373
玻璃纤维	5-193,6-205
玻璃体	5-192
玻璃钢	6-261
珀耳帖效应	8-359
相	2-86
相图	2-86
相变动力学	2-111
相变韧化	2-117
相变效应	7-296
相变温度滞后	7-268
相变增韧	2-116
相律	2-86
树脂基复合材料	6-260
面缺陷	2-51
轻型结构材料	6-203
点阵矢量	2-25
点阵缺陷	2-50
点缺陷	2-51
点缺陷统计理论	2-54
点群	2-32

显微技术	3-137
界面能	2-72
缺陷反应方程式	2-58
重建型相变	2-105
荧光	7-348
荧光分析	3-162
荧光材料	7-348
荧光效率	7-348
氟化物玻璃	7-314
复合材料	1-3,1-10,6-259
复合型材料	7-279
特鲁德模型	2-39
衍射仪法	3-143,3-145
衍射效应	4-142
胆甾型液晶	5-193,5-194,7-287,7-292
胆甾相	5-193
孪晶	7-281
孪晶型材料	7-280
急冷淬火技术	4-183
差示扫描量热分析	3-134
差热分析	3-134
前身物(Precursor)	4-174
前身物(Precursor)法	4-173
逆压电效应	8-361
液晶材料	5-193
浓差极化现象	7-325
费尔德常数	8-368
费密能级	2-46,8-363
织态结构	2-126
绝缘体	2-47

## 十 画

盐的渗透性	7-329
-------	-------

基元	2-25
荷电膜	7-325
核化速率	2-114
核磁共振	3-157
原料	1-15
热分析	3-132
热分解法	6-201
热电材料	8-359
热电聚合物	8-361
热光效应	7-296
热泵	7-283
热重分析	3-133
热重法	3-133
热弹性相变形状记忆合金	7-268
热释电材料	8-366
热释电效应	8-366
原子吸收光谱	3-160
致密膜	7-317,7-318
矫顽力	7-338,7-340
缺位式固溶体	2-88
缺陷	6-231
氧化物超导体	7-302,7-309
氧化偶氮化合物	7-288
氧化铝纤维	6-205,6-262
氧化锆	6-202
偶氮化合物	7-288
铁电	7-344
铁素体	6-198,6-214,6-215,6-242
铁氧体	6-264,8-368
铁氧体永磁材料	7-340
铁基记忆合金	7-269
铁铬钴系永磁材料	7-340

铁锰铝合金钢	6-216
铁磁性材料	7-280
铁镍基高温合金	6-199
钾石墨	4-176
铈酸锶钡	8-367
烧炼材料	1-2
高温合金	6-198
高压合成	4-178
高压法	4-178
高临界温度超导体	7-302
高能球磨法	6-237
高强耐热低合金	6-245
高温结构陶瓷	6-199
高温超导	7-302
粉末法	3-143
准晶体	7-357
消声合金	7-280
宾主效应	7-296
弱耦合理论(BCS)	7-305,7-308
能带	2-44
能带理论	2-40
结构弛豫过程	2-84

## 十一 画

基本对称元素	2-32
透射电子显微镜	3-138
梯度功能复合材料	1-11
硅氮结合法	6-200
碳化硅	6-199
铝锂合金	6-203
铝镍钴永磁材料	7-340
喇曼光谱	3-156

第二布里渊区	2-43
第一布里渊区	2-43
第二相颗粒弥散复合材料	1-11
II - VI族化合物	8-362
III - V族化合物	8-362
旋转-反演轴	2-30
旋转拉拔法	6-244
旋转轴	2-30
离子-电子混合导体材料	4-175
离子交换膜	7-325
离子注入法	6-247
离子溅射法	6-236
焰熔技术	4-185
粒子数反转	7-346
粒状沉积层	2-74
减振材料	7-279
密勒指数	2-27
混合价态化合物	5-191
混晶	2-88
液晶材料	7-286
溶液结晶	4-185
渗析	7-320
渗透	7-320
渗透气化膜	7-322
渗透蒸发	7-322
陶瓷法	4-170
陶瓷基复合材料	6-262

## 十二 画

稀土钴永磁材料	7-340
填充因子	2-81
超导	7-300

超导材料	7-300,7-308
超导体	7-301
超导磁体	7-301,7-308,7-309
超声功能材料	7-344
超低温材料	6-214
超耐热合金	6-197
超高压高温合成法	6-218
超硬材料	6-216,6-218
超塑性合金	6-221,6-228
超塑性现象	6-221
超塑性显微变形机理	6-226
超滤膜	7-324
联苯化合物	7-288
散射效应	7-296
硬质合金	6-216
插层反应	4-175
插层法	4-175
提拉技术	4-184
硫系玻璃	8-373
硫化镉陶瓷太阳能电池	8-365
硫族化合物玻璃	7-314,7-315
紫外、可见分光光谱	3-150
晶化温度	2-85
晶体生长	4-184
晶体生长率	2-115
晶体对称性定律	2-30
晶体材料的基本特性	5-189
晶体宏观特性	2-21
晶系	2-32
晶向	2-26
晶面	2-26
晶面角守恒	2-21

晶须	6-205,6-211
晶界	2-72
晶界工程	2-74
晶界分隔沉积层	2-73
晶界强化	6-246
置换式固溶体	2-88
短程有序	2-76
短程有序性	6-230
智能材料	1-4
氰基苯基环己烷	7-288
氮化硅	6-200,6-202
氮化硼纤维	6-209
错位	2-52
锆钛酸铅	6-264
奥氏体	6-242,6-243,7-267,7-268,7-269
奥氏体组织	6-198
奥氏体相	7-267,7-268
奥氏体钢	6-214,6-215
普克尔斯效应	8-370
道尔顿式化合物	2-64
渣壳熔炼法	4-181
滞后效应	8-362
湿化学	4-169
疏水作用	8-377

### 十三 画

瑞利散射	7-311
超临界状态	4-180
禁带	2-44
禁带宽度	8-363,8-364
硼纤维	6-209
酯化合物	7-288

氯化聚醚	6-256
微分热重法	3-133
微合金	6-245, 6-247
微晶颗粒	4-182
微裂纹韧化	2-118
群	2-35
新型功能材料	7-266
新材料	1-7
新型铁基合金	7-270
滑移反映面	2-34
塞贝克电动势	8-359
塞贝克效应	8-359

#### 十四 画

聚乙烯醇-聚丙烯酸纤维	8-374
聚三氟氯乙烯	6-258
聚甲醛	6-253
聚四氟乙烯	6-257
聚对苯二甲酸乙二醇酯	6-256
聚对苯二甲酸丁二醇酯	6-257
聚全氟代乙丙烯	6-258
聚合物人工器官	7-331
聚合物内植材料	7-331
聚合物生物材料	7-331
聚合物老化	2-128
聚合物光纤	7-315
聚合物材料的制备	4-187
聚合物液晶	7-297
聚合物微观结构	2-119
聚砜	6-254
聚芳砜	6-254
聚芳酯	6-256

聚酯	6-256
聚苯硫醚	6-255
聚苯醚	6-255
聚氟乙烯	6-258
聚偏二氟乙烯	8-367
聚偏氟乙烯	6-258
聚焦导光纤维	7-315
聚酰胺	6-252
聚碳酸酯	6-252
聚醚砜	6-255
碳化硅	6-220,6-237,6-263
碳化硅纤维	6-209,6-262
碳纤维	6-206,6-262
磁化状态	7-341
磁化率各向异性	5-195
磁芯材料	6-232
磁功能材料	7-338
磁头材料	6-233
磁记录材料	7-340,7-341
磁记录介质	7-341
磁存储材料	7-341
磁光材料	8-367,8-368
磁光介质	8-368
磁光效应	8-367,8-368
磁光玻璃	8-369
磁泡材料	6-233,7-342
磁致伸缩材料	6-233,7-344
磁致伸缩效应	6-233,7-339
磁能积	7-340
酸碱选择透过性	7-328
漆器	1-4

十六 画

静水超高压高温合成法	6-218
铜镍铝合金	7-285
螺位错	2-69
螺旋轴	2-34
激光技术	7-347
激光材料	7-345
激光晶体	7-346
激活剂	7-349
激活离子	7-346

十八 画

磷光	7-349
磷酸二氢钾(KDP)	8-371

二十 画

铜镍五	7-286
A-15型超导体	4-177
BCS理论	7-305
$M_xC_{60}$ 超导体	7-305
$C_{60}$	7-305, 7-307
$C_8K$	4-176
GaAs	6-251, 8-362, 8-365, 8-366
$k$ 空间	2-41
$MgAl_2O_4$	4-172
$Nb_3Sn$	4-177
X射线荧光分析	3-162
X射线衍射技术	3-139
$\beta-Al_2O_3$	4-176