

2.3 晶体材料的结构

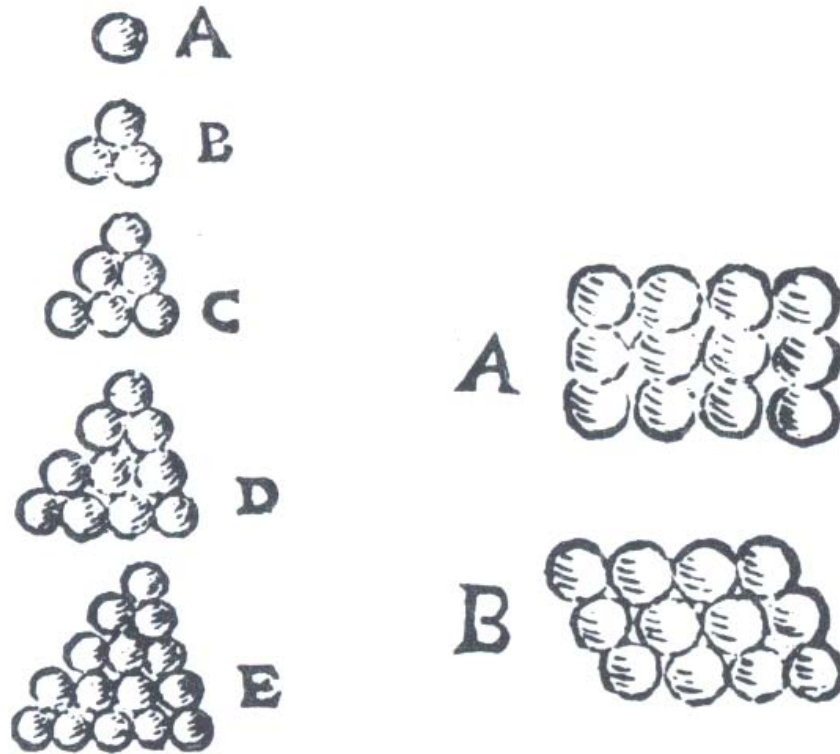
空间点阵描述晶体中质点的排列方式，不同的质点、质点间不同的相互作用影响着质点倾向于以各种不同方式排列，形成各种各样的晶体。因此，按照晶格上质点的种类和质点间的相当作用对晶体分类，分为金属晶体、离子晶体、原子晶体和分子晶体。

2.3.1 金属晶体与金属材料

It was two hundred years before Dalton and three hundred years before X-ray crystallography, that Kepler discussed the atomic arrangement in crystals. In his “*Strena seu de nive sexangula*” he presented arrangements of close-packed spheres. These are reproduced in Fig. 9-8a. A close-packed arrangement of cannon balls and a sculpture apparently expressing close packing are shown in Fig. 9-8b and c. The fundamental importance of Kepler’s idea is that he correlated for the first time the external forms of solids with their inner structure. Kepler’s search for harmonious proportions is the bridge between his epoch-making discoveries in heavenly mechanics and his lesser known but nonetheless seminal ideas in what is called today crystallography. As Schneer describes it [9-11], the renaissance era has provided a stimulating background for the beginnings of the science of crystals.

Figure 9-8.

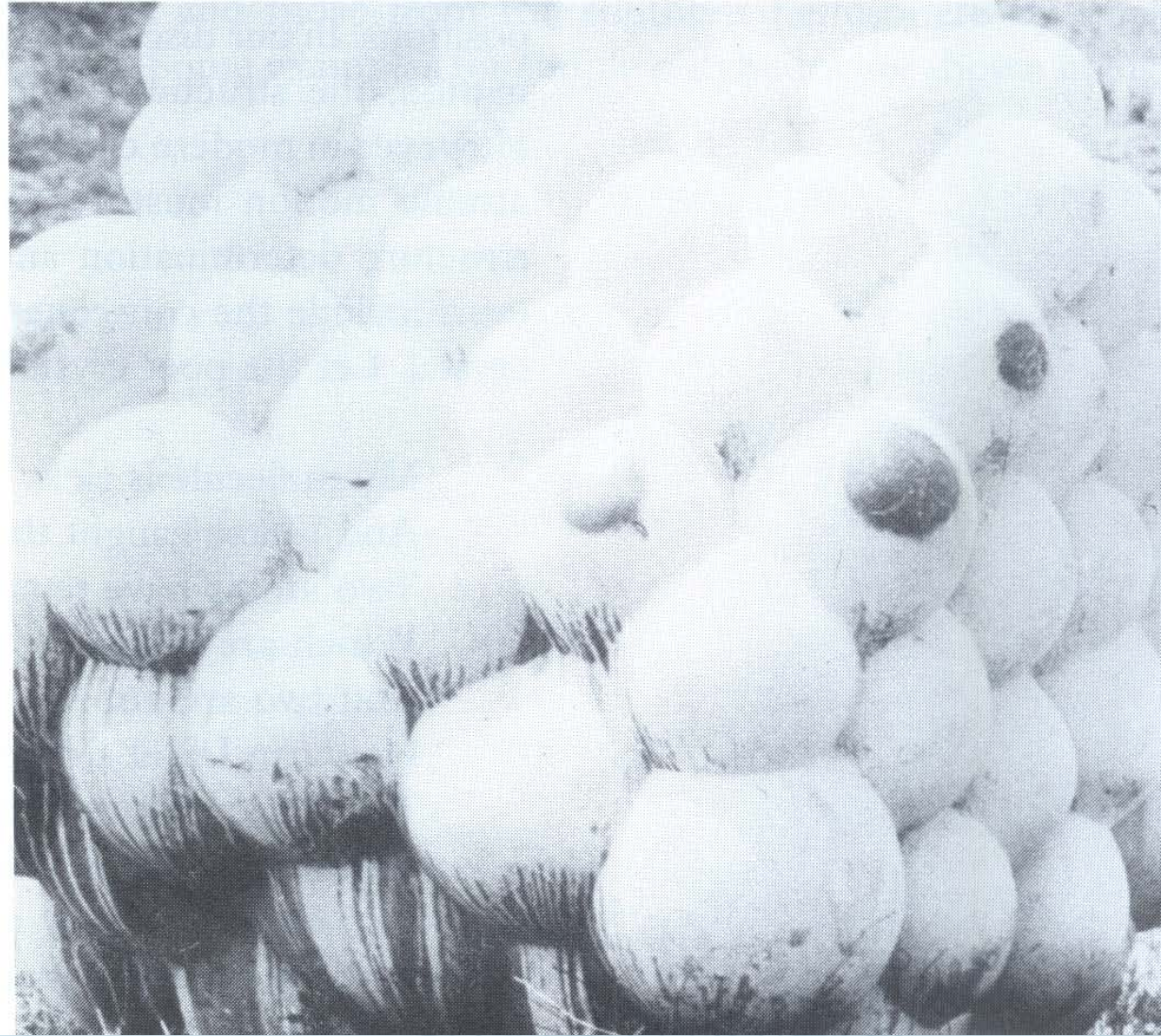
(a) Closely packed spheres by Kepler [9-10].



(b) Closely packed cannon balls, Laconia, New Hampshire. Photograph by the authors.

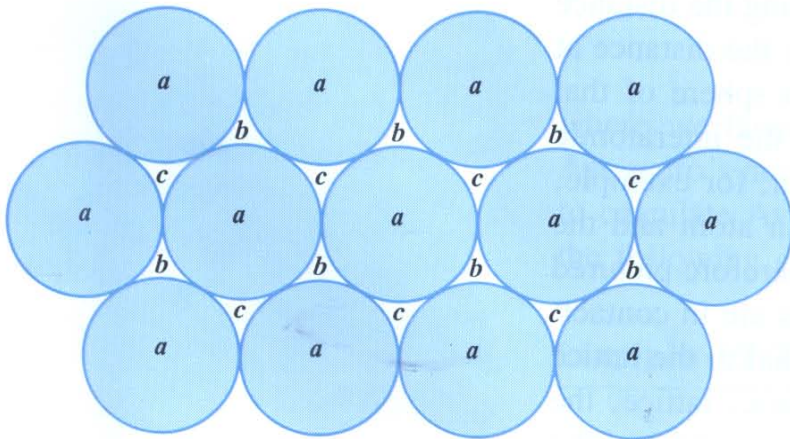


(c) From an open-air sculpture garden near Pécs, Hungary. Photograph by the authors.

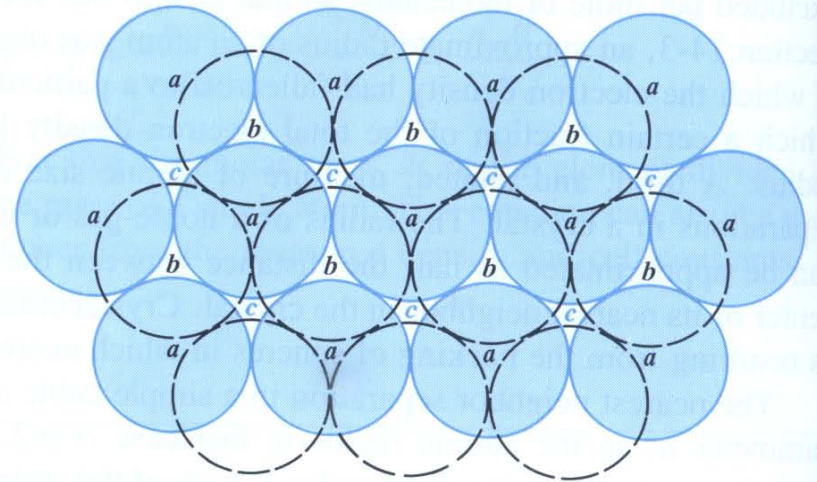


2.3.1.1等大球体的最紧密堆积及其空隙

Close-packing of spheres. (a) One layer, with atoms centered on sites labeled *a*. (b) Two layers, with the atoms of the second layer centered on sites labeled *b*. The third layer can be placed on the sites labeled *c* (giving cubic close-packing) or over those marked *a* (giving hexagonal close-packing).



(a)



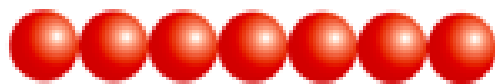
(b)

等径圆球以最密集的方式排成一行（密置列），进而并置成一层（密置层），再叠成两层（密置双层），都只有一种方式：

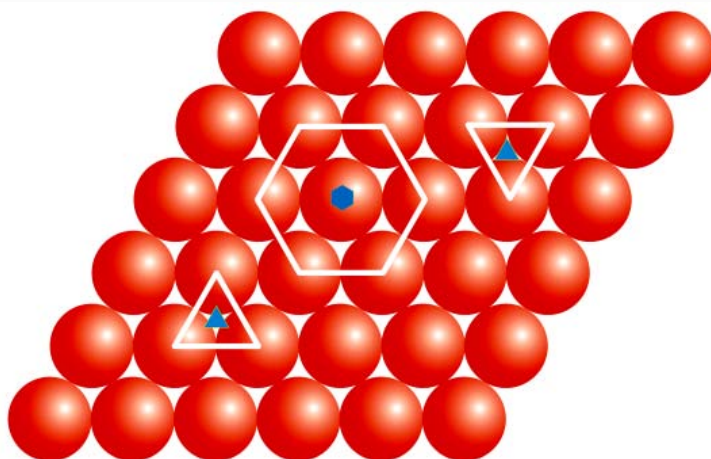
（说明：本章金属单质晶体的球堆积图上，球都是同种原子，色彩只用来区别不同的密置层或不同环境）



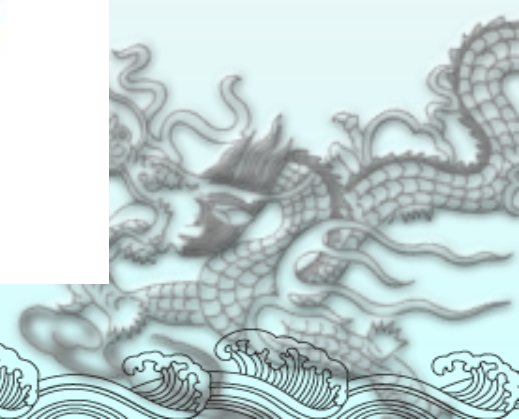
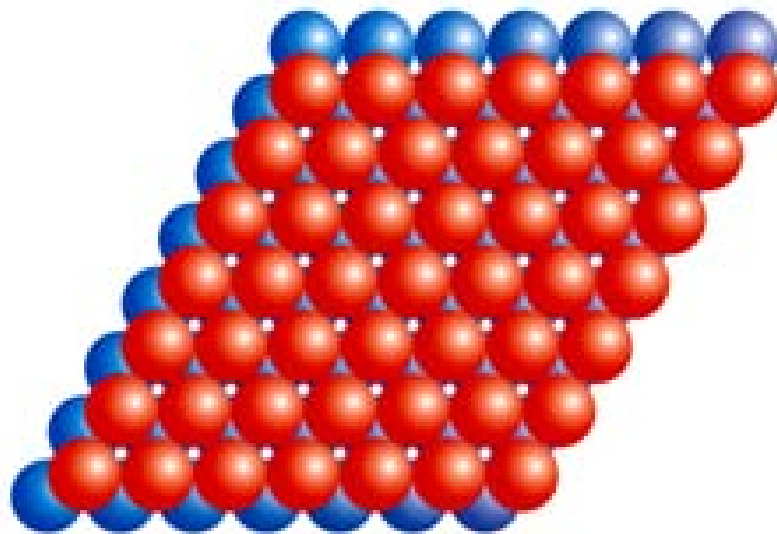
密置列

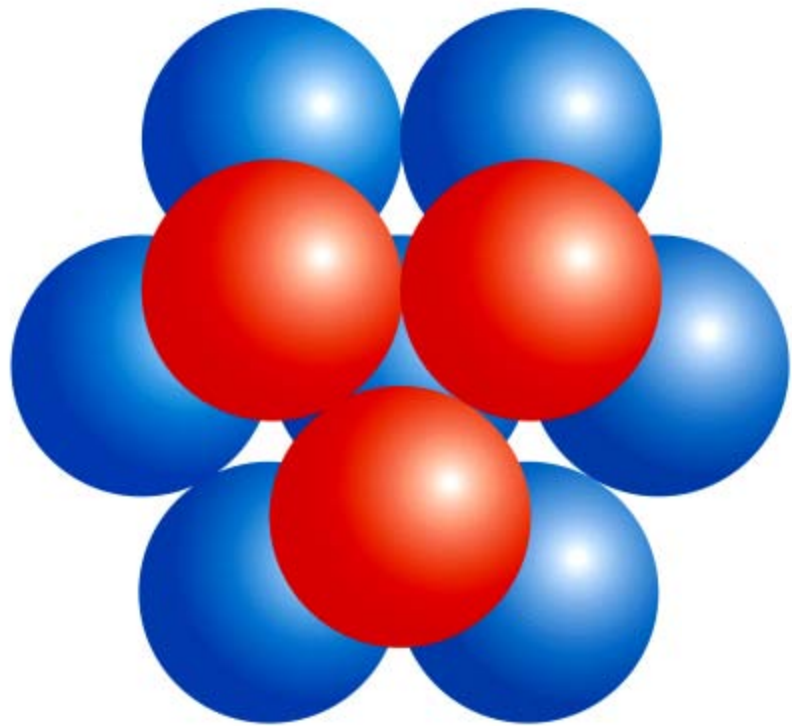


密置层

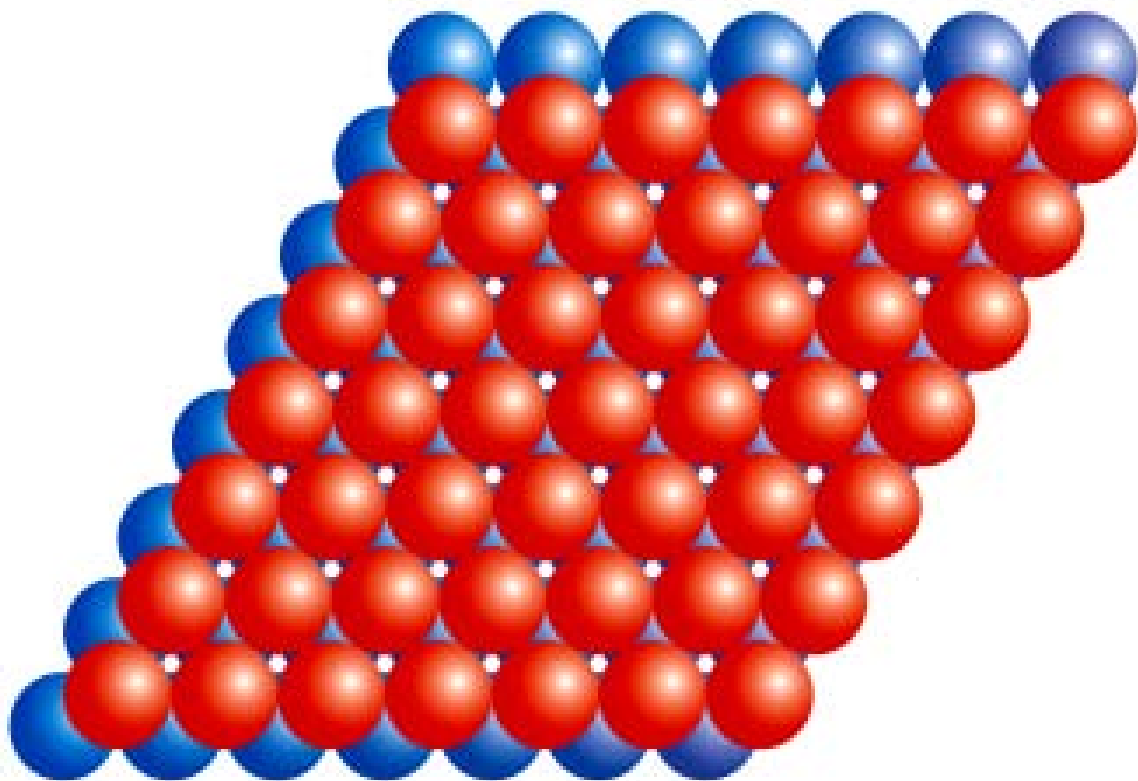


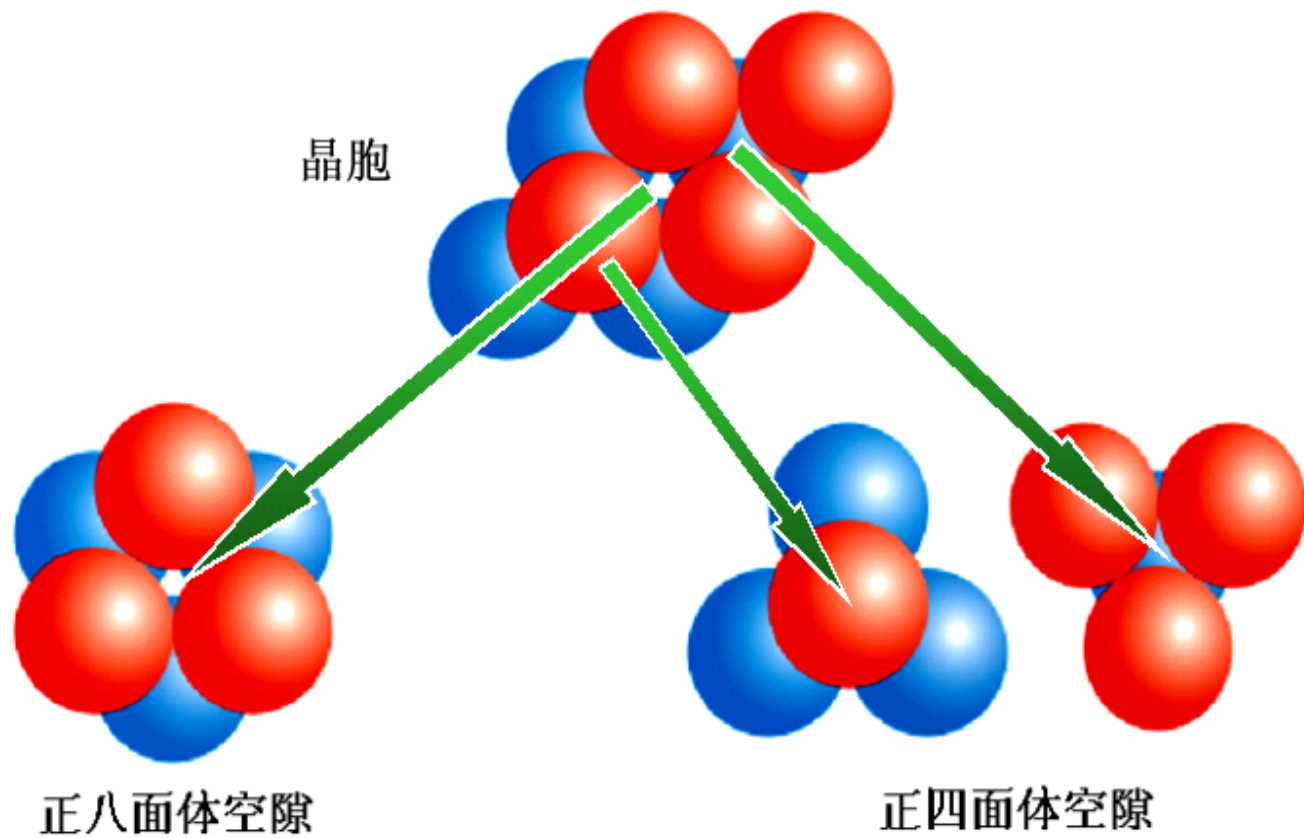
密置双层

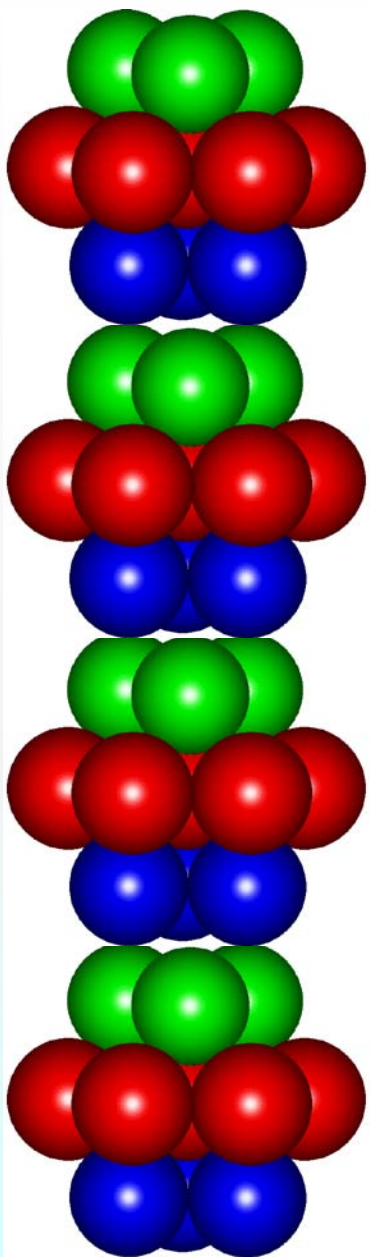




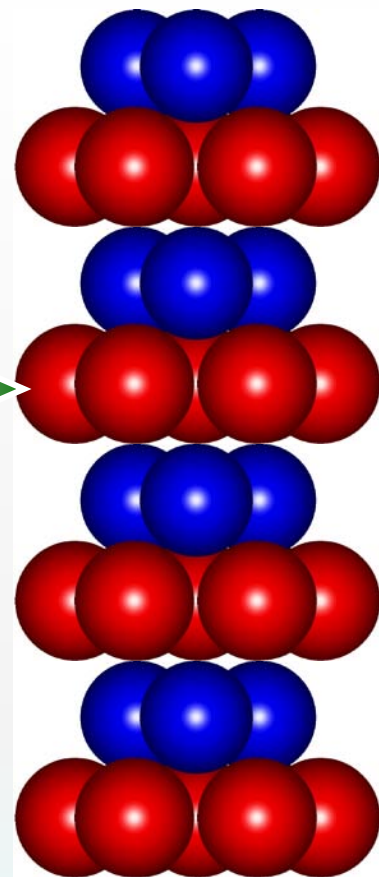
密置双层



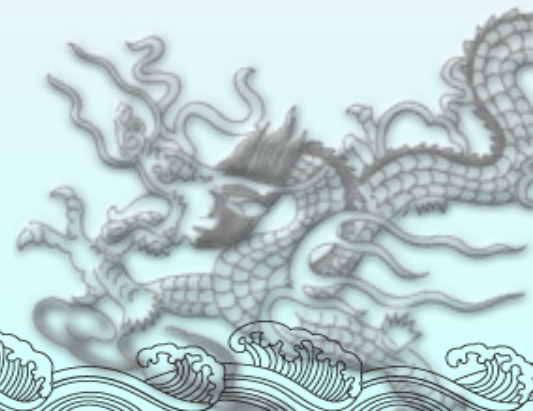




(1) ABABAB....., 即每两层重复一次, 称为A₃型, 从中可取出六方晶胞。

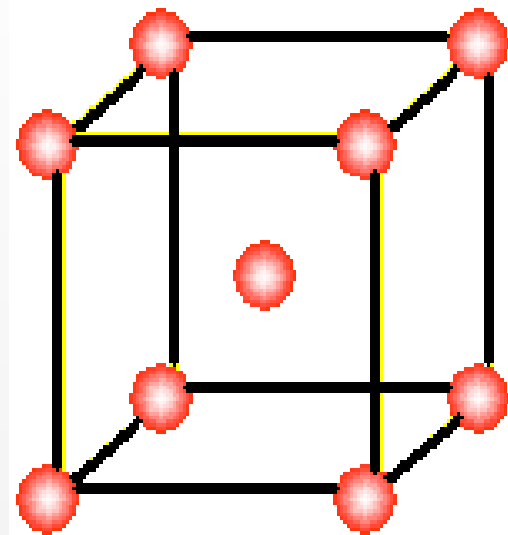
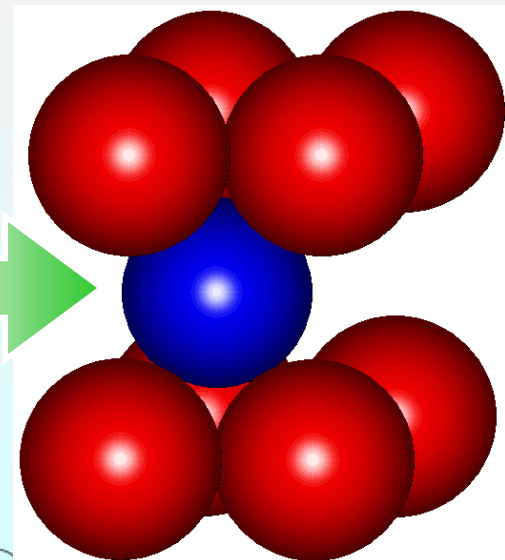
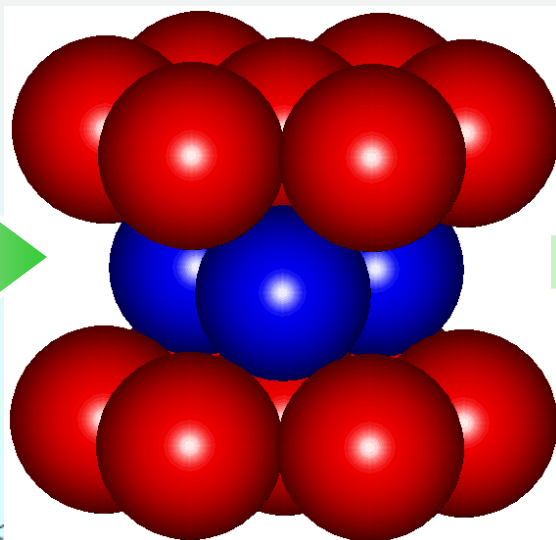
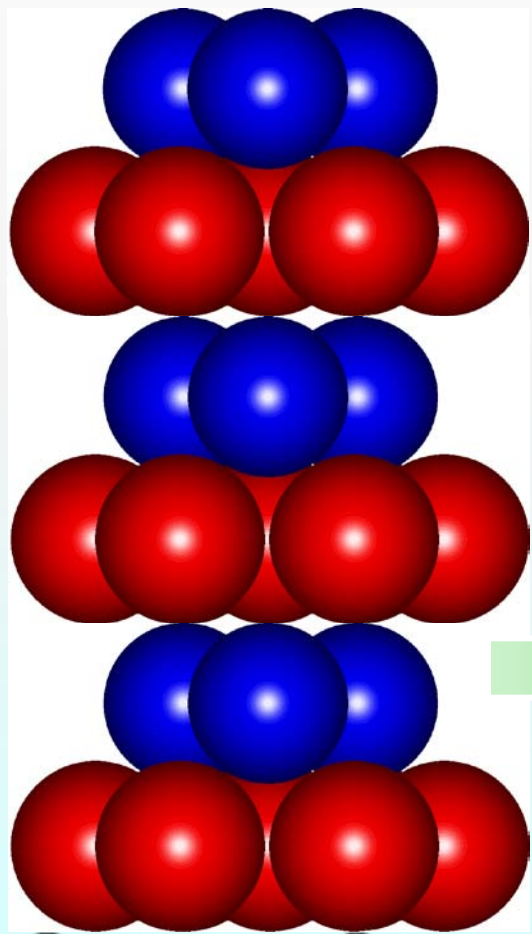


(2) ABCABC....., 即每三层重复一次, 这种结构称为A₁型, 从中可以取出立方面心晶胞;

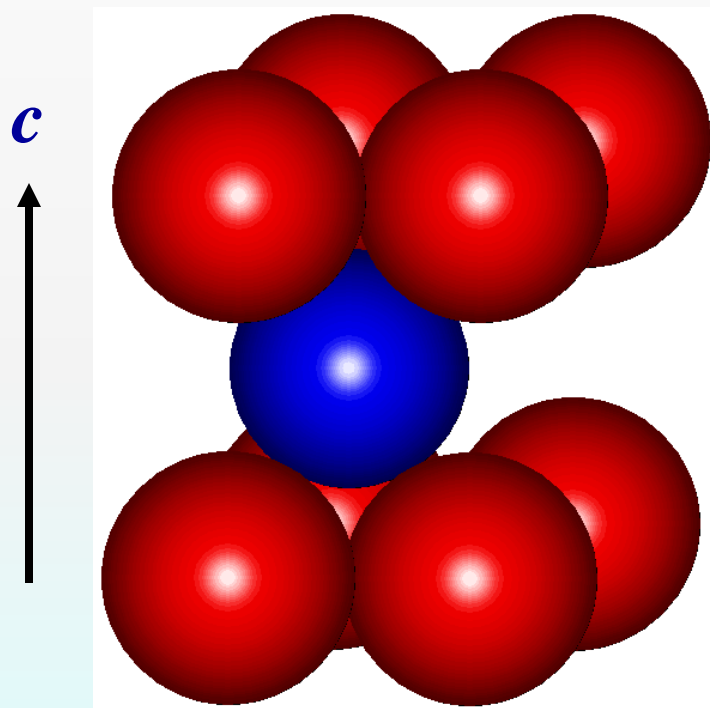


A3型: ABAB...

A3最密堆积形成后, 从中可以划分六方晶胞.

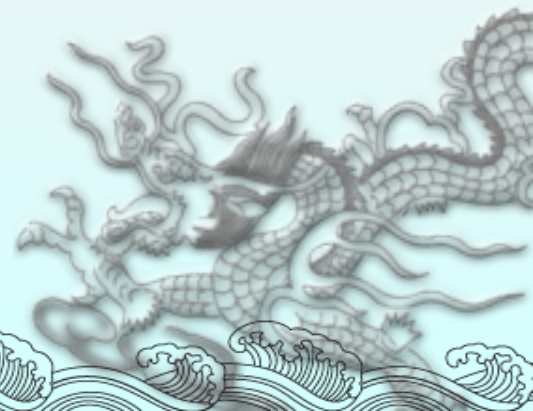


每个晶胞含2个原子, 组成一个结构基元. 可抽象成六方简单格子. 六方晶胞的 c 轴垂直于密置层:

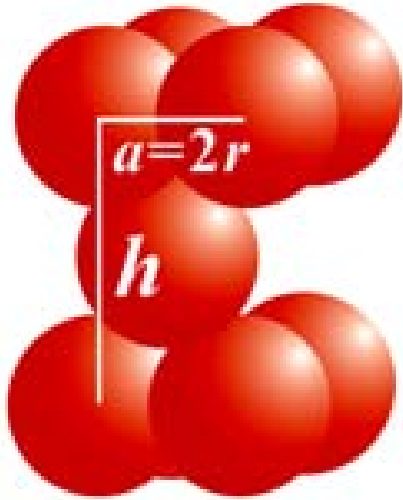


配位数12

注意: a,b层原子所处化学环境不同



A_3 空间利用率的计算



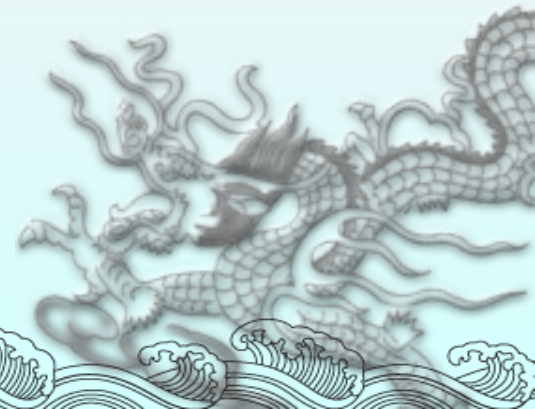
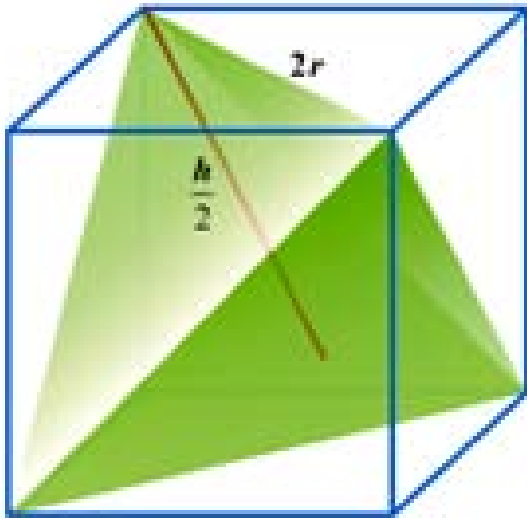
$$V_{atoms} = \frac{4}{3} \pi r^3 \times 2 = \frac{8}{3} \pi r^3$$

$$V_{cell} = (\underline{a}\underline{b}\underline{c}) = (\underline{a} \times \underline{b}) \cdot \underline{c} = S \cdot h = 8\sqrt{2}r^3$$

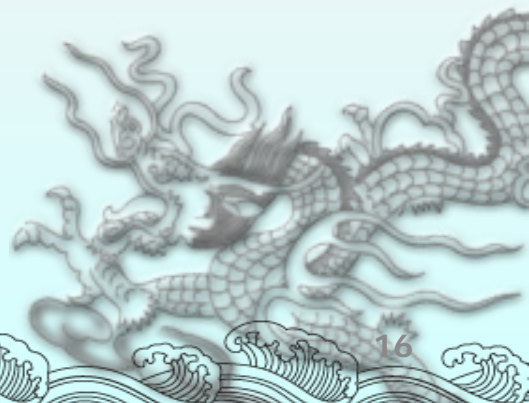
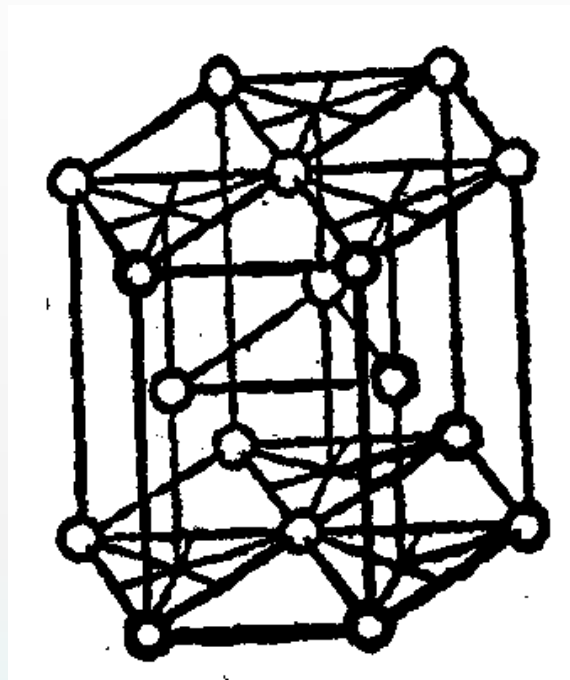
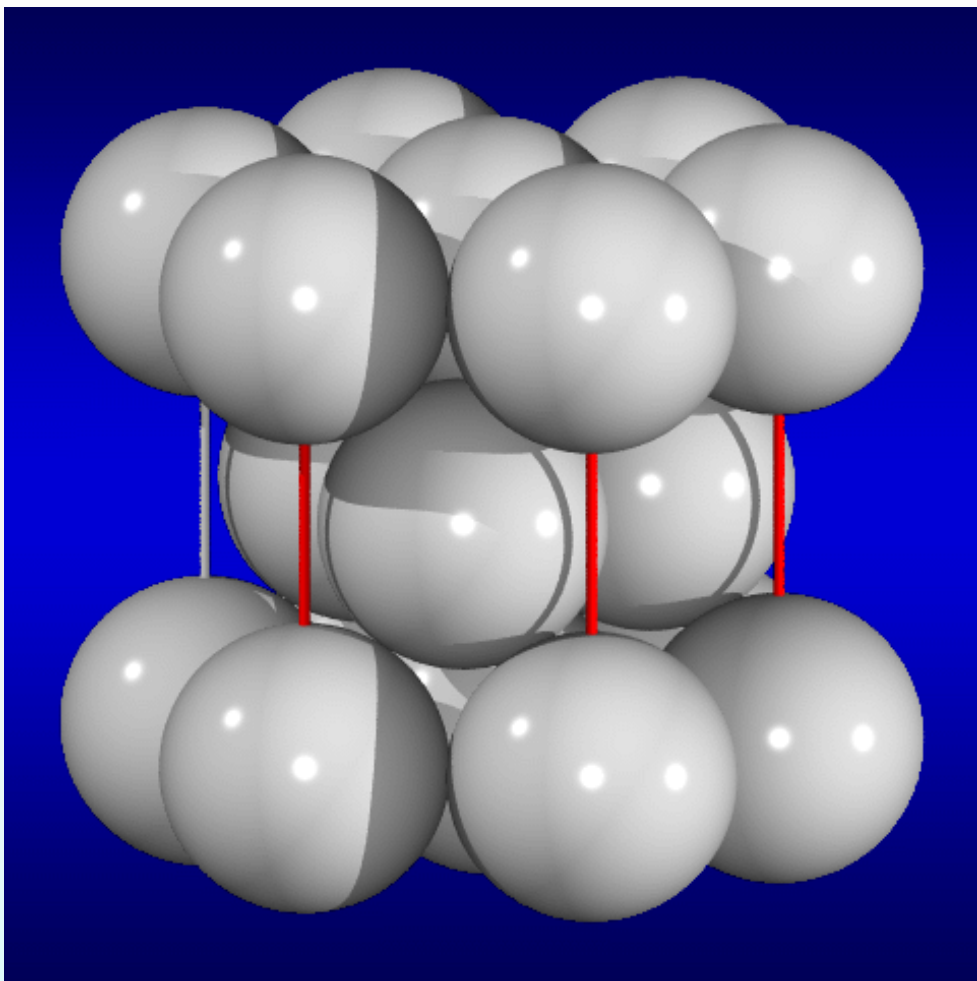
$$\therefore S = |\underline{a} \parallel \underline{b}| \sin 60^\circ = (2r)(2r) \frac{\sqrt{3}}{2} = 2\sqrt{3}r^2$$

$$h = \frac{2r}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{2}{3} \cdot 2 = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{3}{2}} r = 4\sqrt{\frac{2}{3}} r$$

$$P_o = \frac{V_{atoms}}{V_{cell}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74.05\%$$

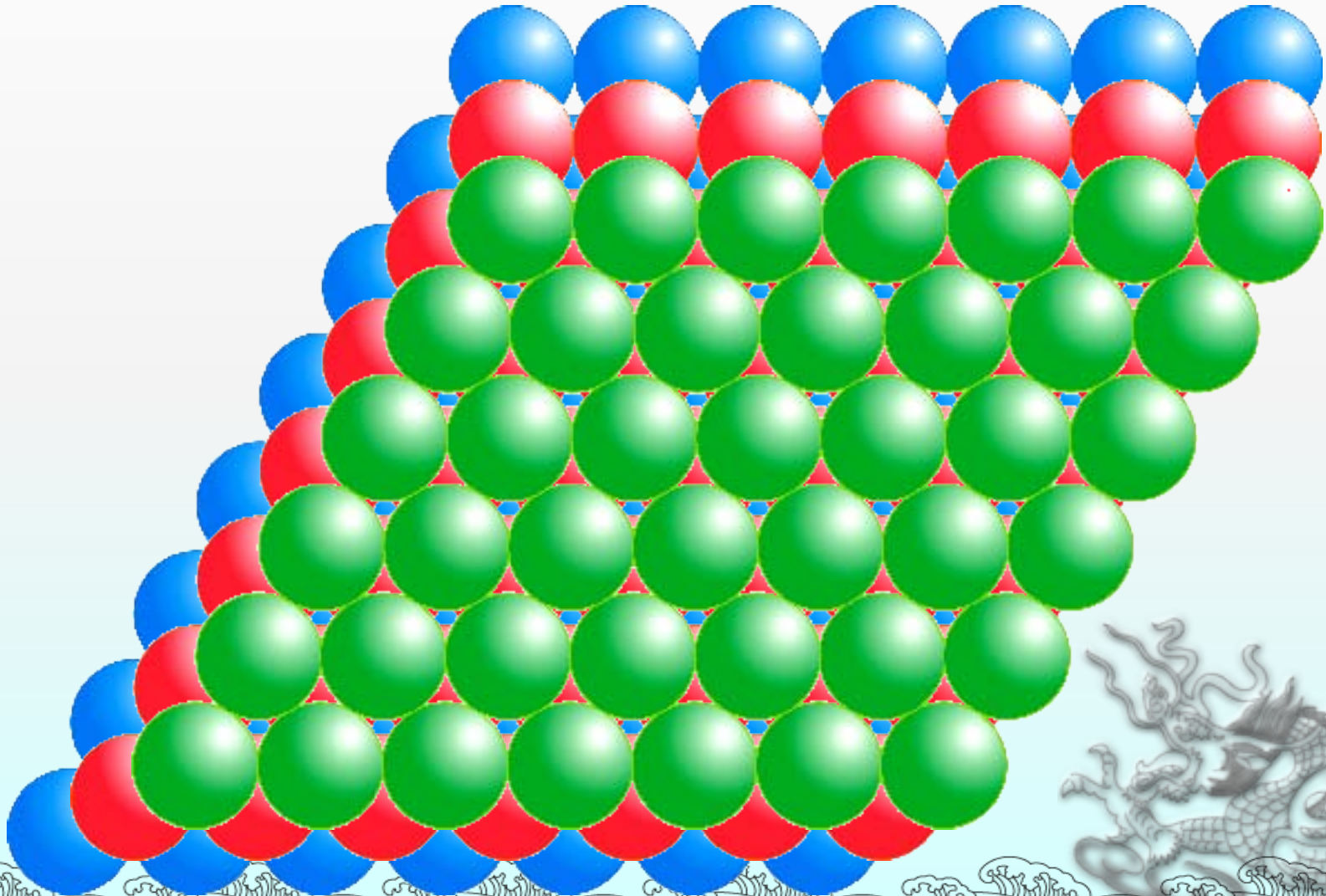


六方密堆结构及相应的六方格子

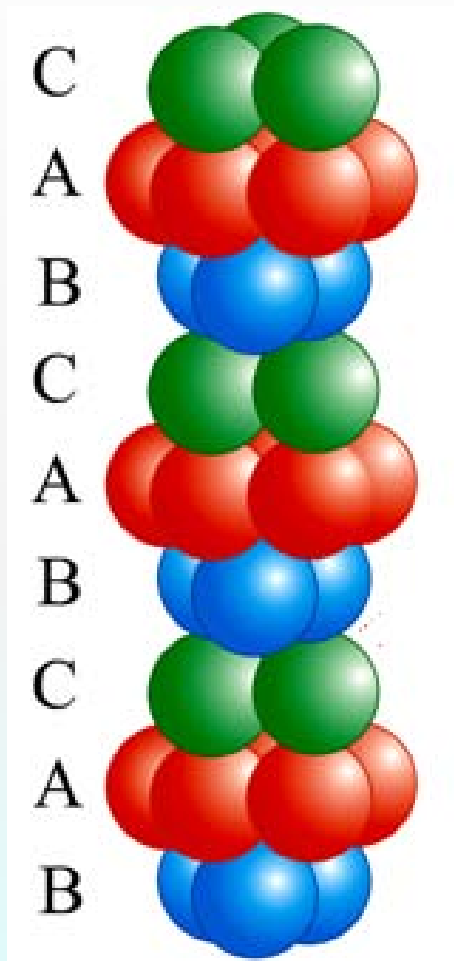


A1型：ABCABC...

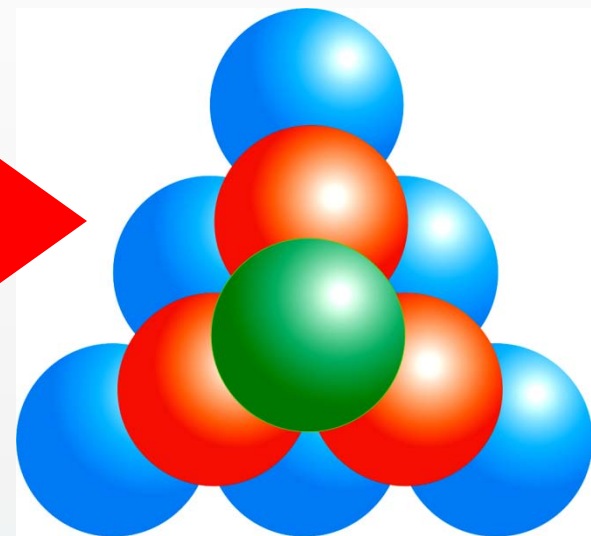
红、绿、蓝球是同一种原子，使用三种色球只是为了看清三层的关系。



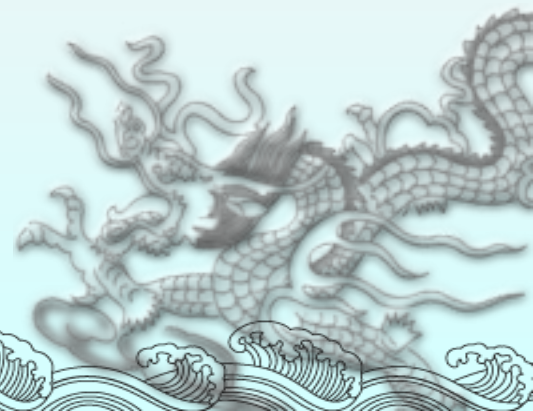
ABCABC...



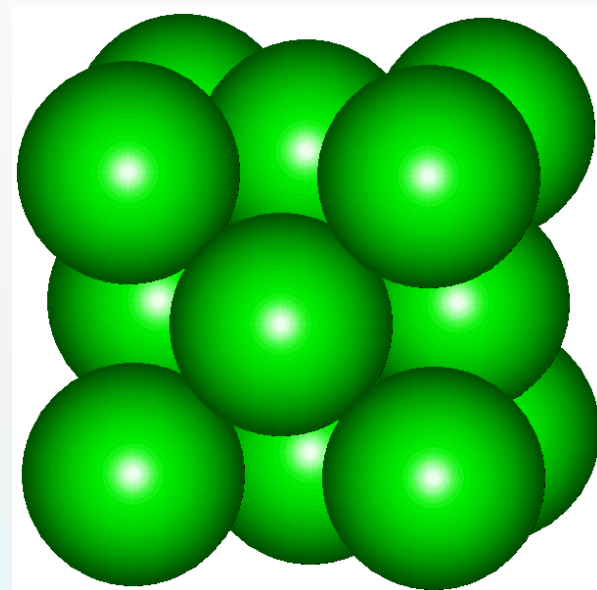
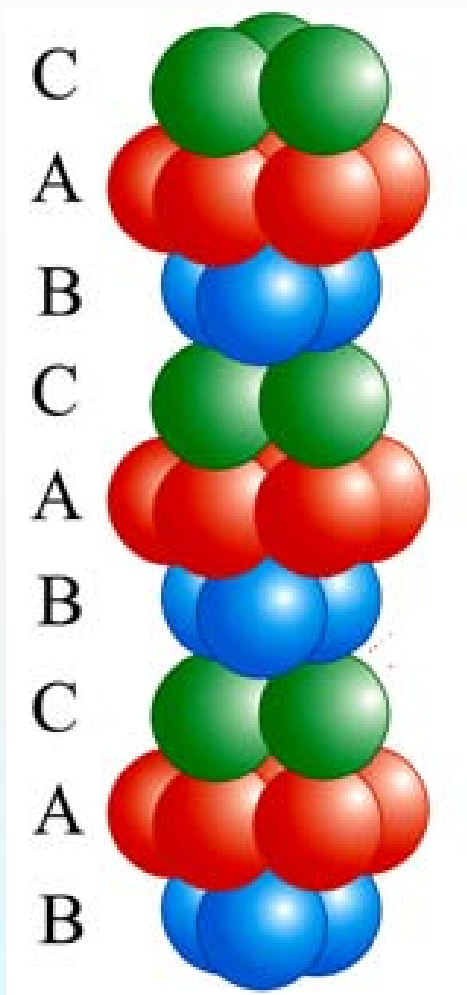
垂直于密置层观察(俯视图)



平行于密置层观察(侧视图)

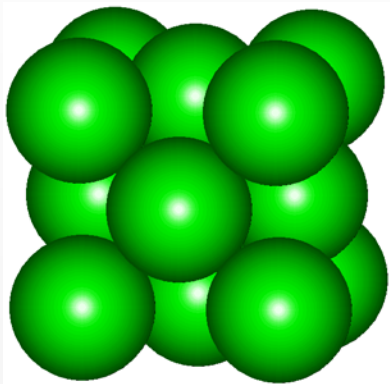


A1最密堆积形成立方体心(cF)晶胞

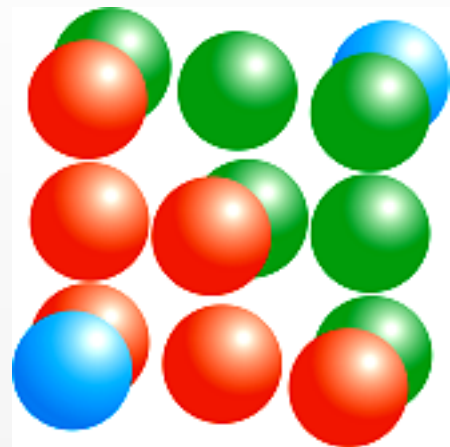
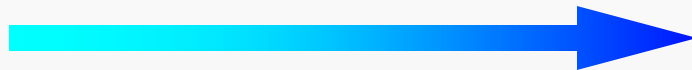


ABCABC.....堆积怎么会形成立方面心晶胞？请来个逆向思维：

取一个立方面心晶胞：



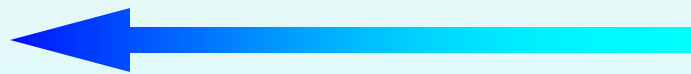
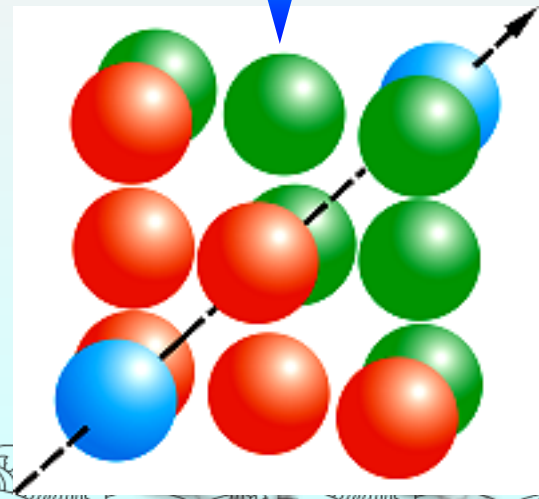
体对角线垂直方向就是密置层，
将它们设成3种色彩：



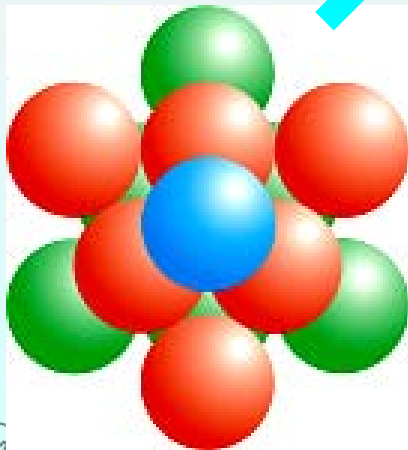
将视线逐步移向体对角线，
沿此线观察：



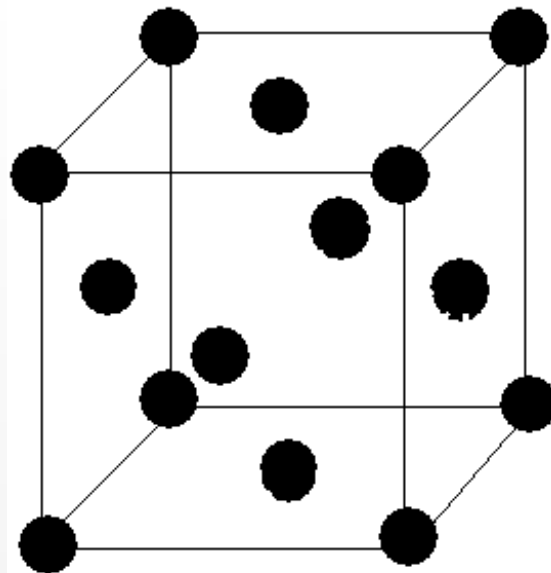
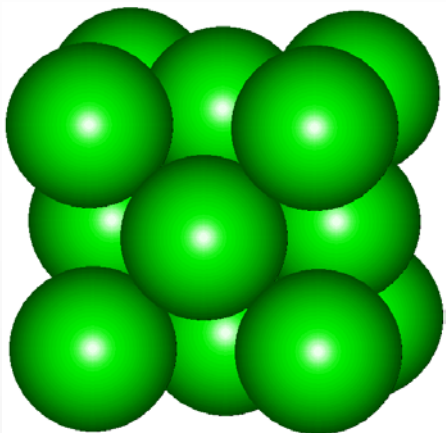
从逆向思维你已明白，
立方面心晶胞确实满足
ABCABC.....堆积。
那么，再把思路正过来：
ABCABC.....堆积形成立
方面心晶胞也容易理解吧？



你看到的正是ABCABC.....堆积！



取一个立方面心晶胞：



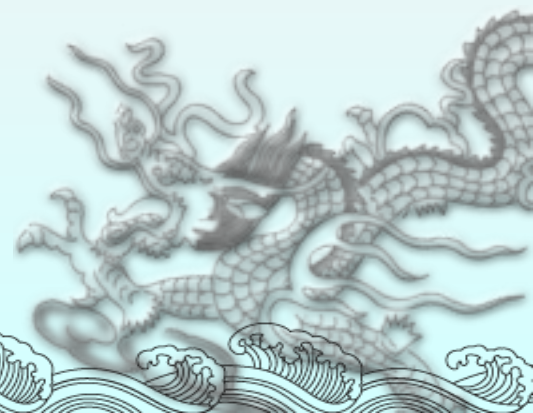
每个晶胞中含4个圆球

可抽出立方面心点阵

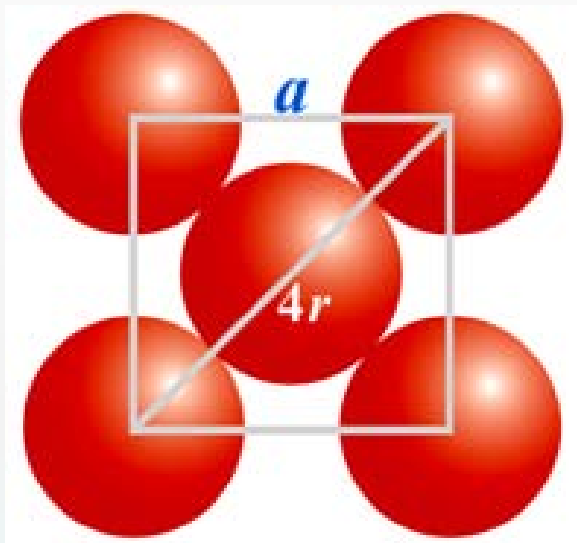
含4个点阵点

配位数12

(4个) 结构基元：一个圆球



A_1 空间利用率的计算



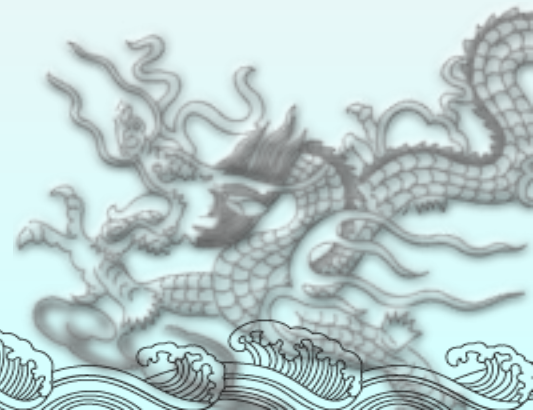
$$\sqrt{2}a = 4r \rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}r$$

$$V_{atoms} = \frac{4}{3}\pi r^3 \times 4 = \frac{16}{3}\pi r^3$$

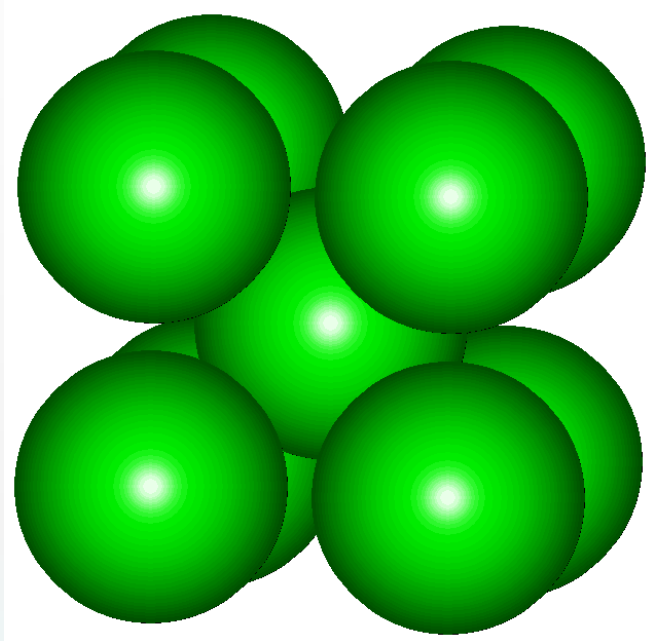
$$V_{cell} = a^3 = 16\sqrt{2}r^3$$

$$P_o = \frac{V_{atoms}}{V_{cell}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74.05\%$$

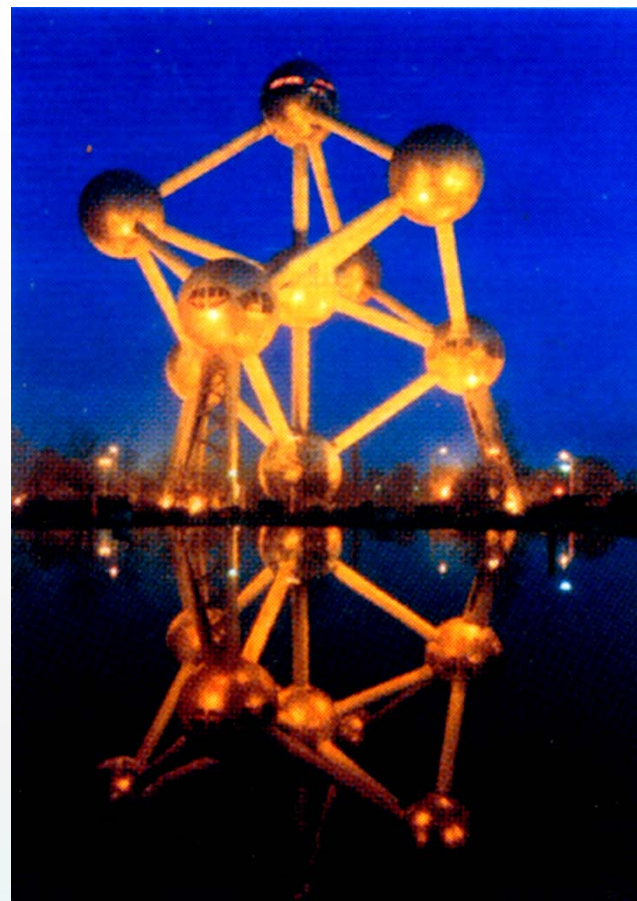
这是等径圆球密堆积所能达到的最高利用率，所以 A_1 堆积是最密堆积。



A₂ 立方体心密堆积



原子数：2 点阵点数：2

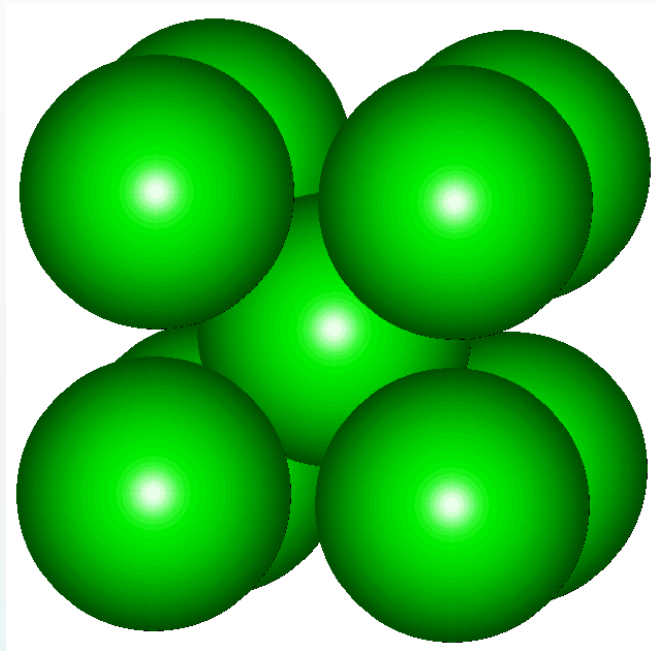


布鲁塞尔的原子球博物馆

9个直径18米的球形展厅构成一个
立方体心晶格模型



A_2 空间利用率的计算

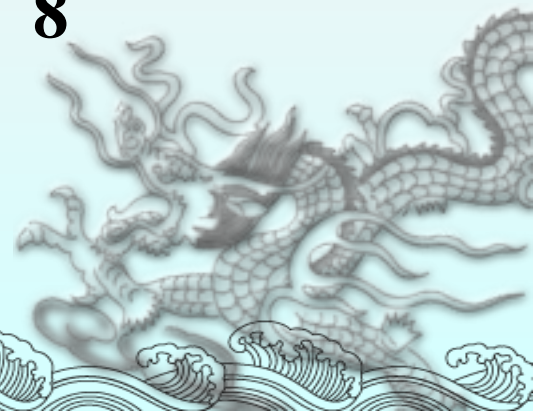


$$\sqrt{3}a = 4r \rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

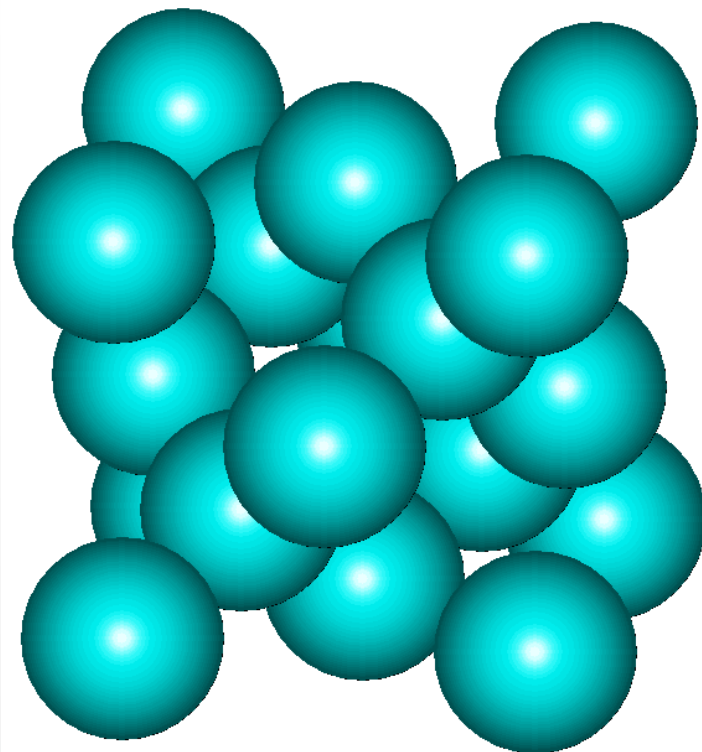
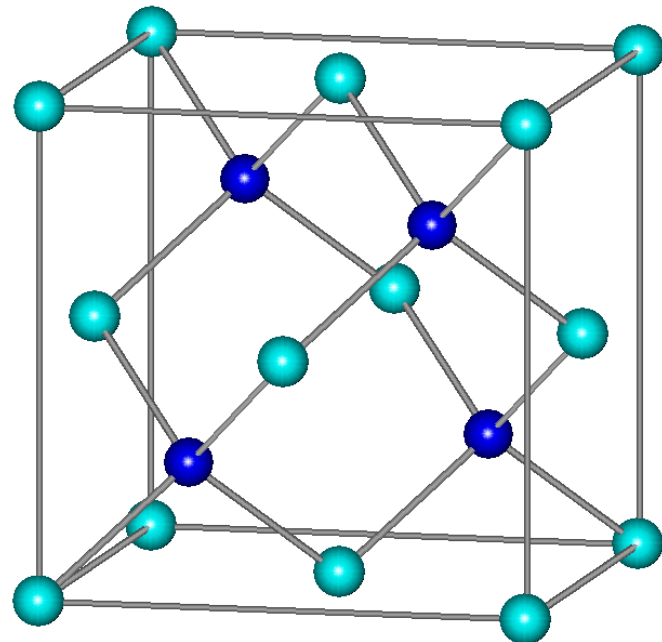
$$V_{atoms} = \frac{4}{3}\pi r^3 \times 2 = \frac{8}{3}\pi r^3$$

$$V_{cell} = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}$$

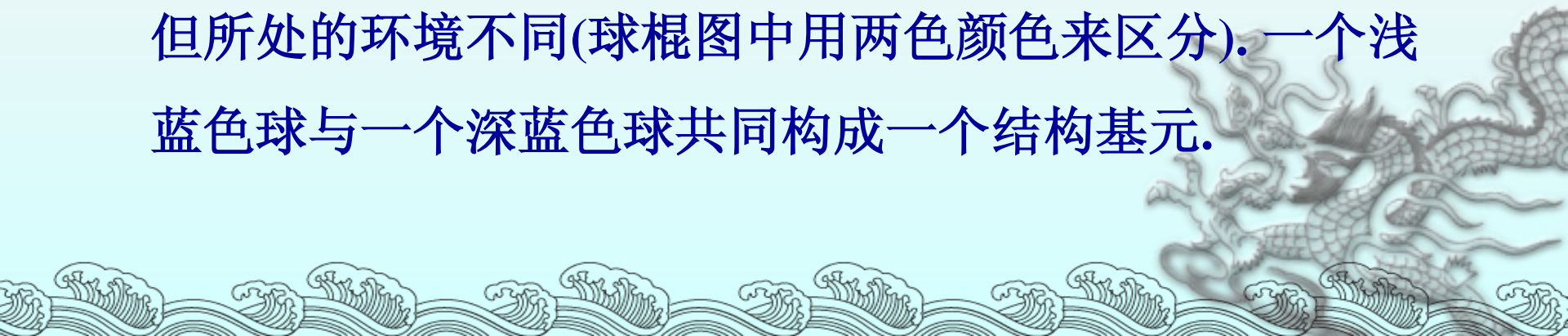
$$P_o = \frac{V_{atoms}}{V_{cell}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 68.02\%$$



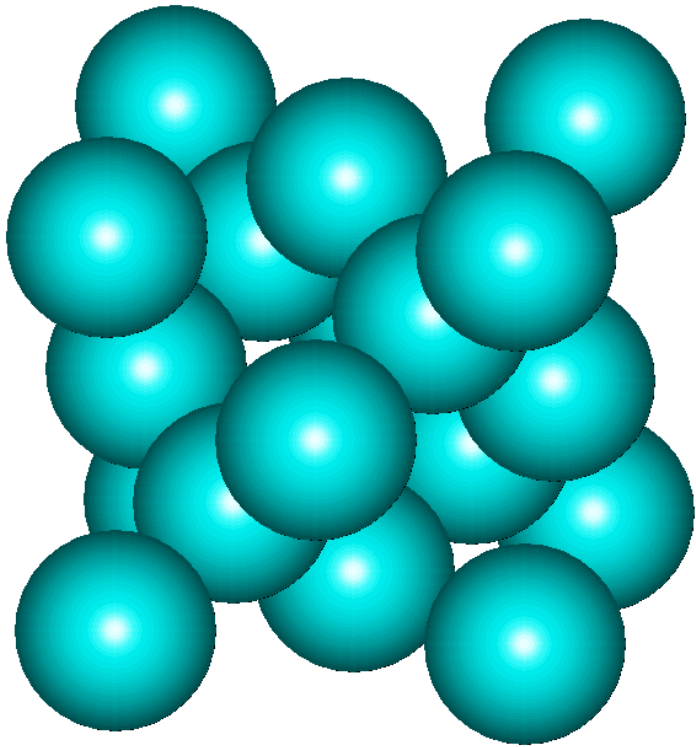
A₄ 金刚石型结构



A₄中原子以四面体键相连. 晶胞中虽然都是同种原子, 但所处的环境不同(球棍图中用两色颜色来区分). 一个浅蓝色球与一个深蓝色球共同构成一个结构基元.



A4 空间利用率的计算

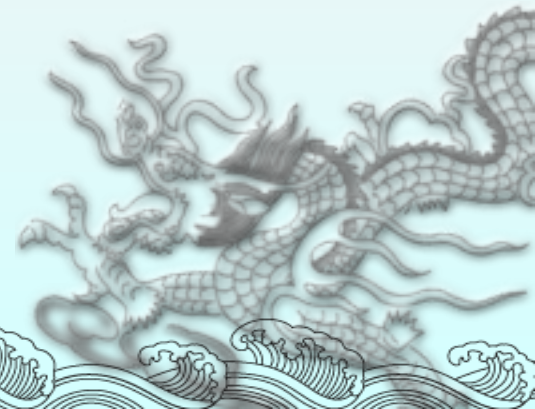


$$\sqrt{3}a = 8r \rightarrow a = \frac{8r}{\sqrt{3}}$$

$$V_{atoms} = \frac{4}{3}\pi r^3 \times 8 = \frac{32}{3}\pi r^3$$

$$V_{cell} = a^3 = \left(\frac{8r}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{512r^3}{3\sqrt{3}}$$

$$P_o = \frac{V_{atoms}}{V_{cell}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 34.01\%$$



2.3.1.2 金属晶体结构概述

在100多种化学元素中，金属约占80%。它们有着许多相似的性质：不透明，有金属光泽，能导电传热，富有延展性。金属的这些性质是金属内部电子结构及晶体结构的外在反映。弄清金属及合金晶体中化学键的本质及结构与性能之间的关系是材料科学的重大课题之一。

将 $M(s) \rightarrow M(g)$ 所需能量称为金属的摩尔气化热。由表中数据看出，由金属钠转化为单原子气态钠所需的能量为 $89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，其它多数金属的摩尔气化热更大。分子间的作用能只有 $\sim 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，氢键键能也一般只有 $\sim 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右。很大的摩尔气化热说明金属原子间存在着较强的化学键，因此金属原子间的结合力不是一般分子间的范德华引力，而是一种相当强的化学键。我们称为金属键。

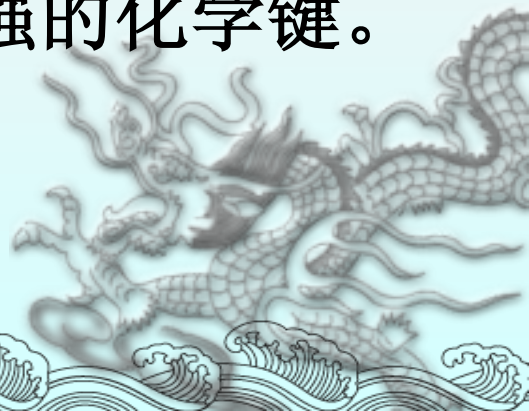


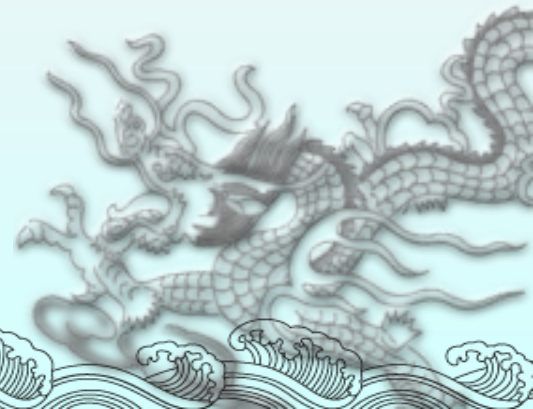
表 金属的气化热和熔点

Li	Be													
135	309													
454	1551													
Na	Mg													
89	129													
371	922													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
78	150	305	429	459	349	220	351	382	372	305	115	256	334	
337	1112	1814	1933	2160	2130	1517	1808	1768	1726	1357	693	303	1211	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
69	139	393	582	697	594	585	568	495	393	255	100	226	290	168
312	1042	1795	2125	2741	2890	2445	2583	2239	1825	1235	594	429	505	904
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
66	151	400	661	753	799	707	628	564	510	324	59	162	179	179
302	1002	1194	2503	3269	3680	3453	3327	2683	2045	1338	234	577	601	545



1. 金属键

- ❖ 金属晶体中原子之间的结合方式是金属键，这是一种没有方向性和饱和性的化学键。对金属晶体中原子间相互作用可以作这样的描述：组成金属晶体的原子部分失去其电子而以正离子的形式紧密堆积排成点阵结构，游离的电子则弥散在整个晶体点阵之间，形成所谓的电子云或电子气；整个晶体就是靠这些自由电子与正离子之间的吸引力结合起来的。



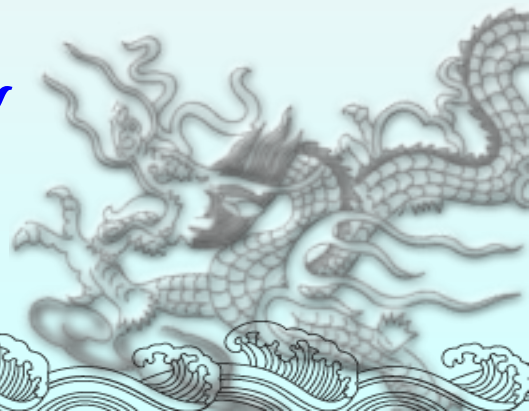
(1) 金属键的自由电子理论模型

外层价电子在整个金属中运动, 类似于三维势箱中运动的粒子. 其Schrodinger方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V\right]\psi = E\psi$$

$$V = 0 \quad (\text{自由电子模型})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi$$

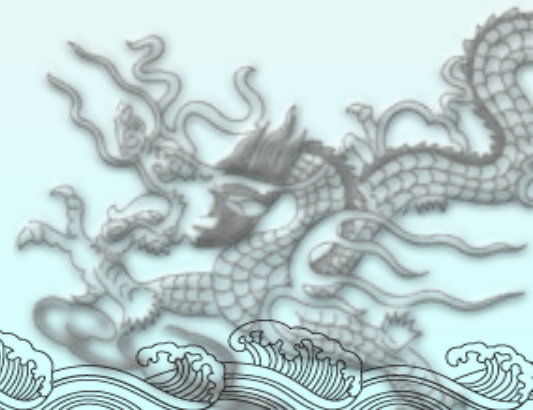


解此方程求得：

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \cdot \sin \frac{n_y \pi y}{b} \cdot \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

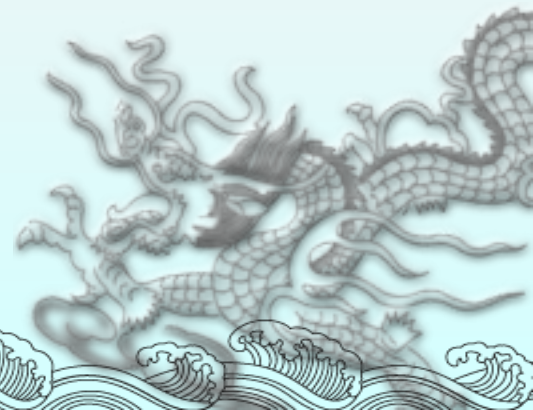
$$\frac{a = b = c = l}{l} \left(\frac{2}{l}\right)^{3/2} \sin \frac{n_x \pi x}{l} \cdot \sin \frac{n_y \pi y}{l} \cdot \sin \frac{n_z \pi z}{l}$$

$$E = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



电子由局限某个原子周围运动扩展到整个金属运动，能量降低，这就是金属键的起源，金属的很多性质可由此得到解释，金属键的强弱，可以从原子化热中得到反映。

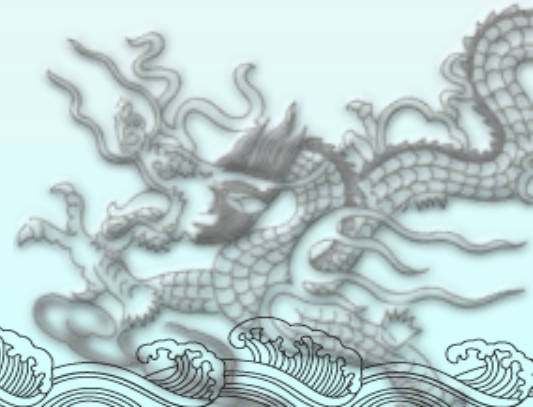
自由电子模型完全忽略电子间的相互作用，也忽略了原子实形成的周期势场对自由电子的作用，处理结果当然与真实金属有差距，后来发展了“近自由电子模型”，



(2) 金属键的能带理论

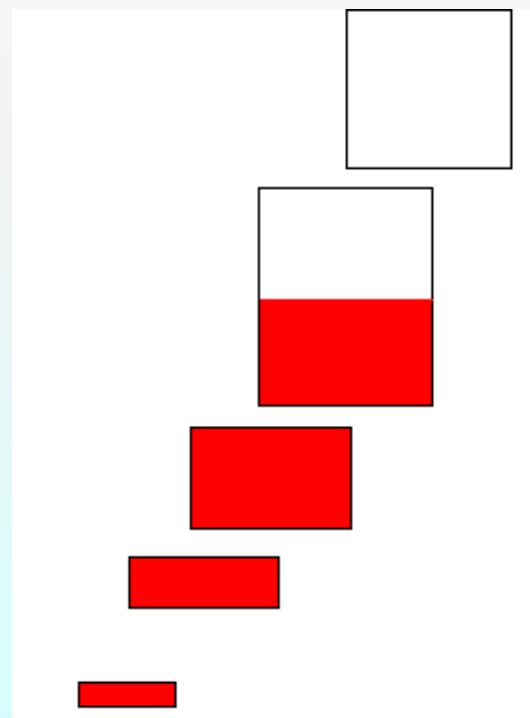
能带理论可以看成是多原子分子轨道理论的极限情况，由分子轨道的基本原理可以推知，随着参与组合的原子轨道数目的增多，能级间隔减小，能级过渡到能带。

将整块金属当作一个巨大的超分子体系，晶体中 N 个原子的每一种能量相等的原子轨道，通过线性组合，得到 N 个分子轨道。它是扩展到整块金属的离域轨道。由于 N 的数值很大（ $\sim 10^{23}$ 数量级），得到的分子轨道间的能级间隔极小，形成一个能带。



每个能带在固定的能量范围，内层原子轨道形成的能带较窄，外层原子轨道形成的能带较宽，各个能带按能级高低排列起来，成为能带结构。已填满电子的能带，称为满带；无填充电子的能带，成为空带。有电子但未填满的能带称导带。

能带的范围是允许电子存在的区域，而能带间的间隔，是电子不能存在的区域，成为禁带。



导体的能带结构特征是具有导带。绝缘体的能带特征是只有满带和空带，而且满带和空带之间的禁带较宽($\Delta E \geq 5\text{eV}$)。一般电场条件下,难以将满带电子激发入空带，不能形成导带。半导体的特征，也是只有满带和空带，但满带与空带之间的禁带较窄($\Delta E < 3\text{eV}$)，在电场条件下满带的电子激发到空带，形成导带，即可导电。



- ❖ 由于金属中存在有大量的自由电子，因此金属晶体具有优良的导电性和传热性。又由于金属键没有方向性，正离子之间的相对位置可以发生一定程度的改变而不会导致结构的破坏，因此金属晶体可以经受锻压、切削等机械加工，容易发生变形而不破碎。
- ❖ 同样也是因为金属键没有方向性和饱和性，可以想象，只要把金属正离子按最紧密方式堆积起来，价电子云就能获得最大程度的重叠，相应获得的金属晶体结构就应该最稳定。

(3) 金属晶体结构的三种常见类型

- ❖ 大多数金属晶体都具有排列紧密对称性高的简单晶体结构。典型金属通常具有面心立方 (A1 或 FCC)、体心立方 (A2 或 BCC)、简单六方 (A3 或 HCP) 等类型的晶体结构。
- ❖ 可以把金属晶体中的原子看作刚性的圆球，于是这三类结构就分别相当于前面介绍的等大球体堆积中的立方最紧密堆积、体心立方堆积和六方最紧密堆积。

■ A1 结构：立方最紧密堆积

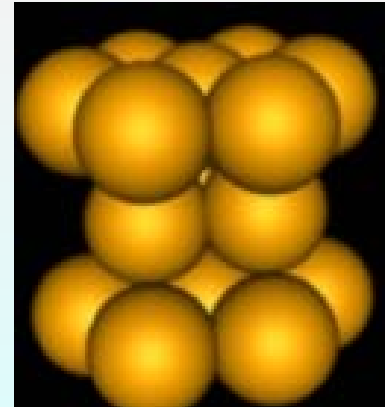
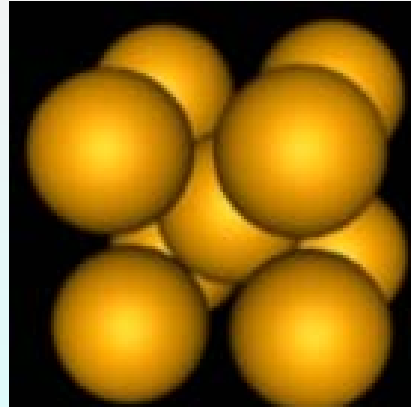
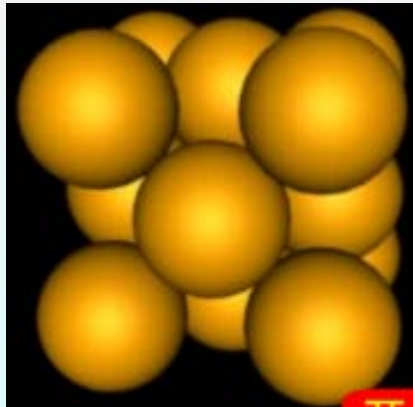
■ Al, Cu, Ag, Au 等

■ A2 结构：立方体心堆积，堆积率68%

■ Be, Mg, Ca, Y, Co, Ni 等

■ A3 结构：六方最紧密堆积

■ Li, Na, K, Ti, Zr 等



2. 几个重要的参数

在讨论晶体结构时，有几个重要的参数是必须了解的。这几个参数分别为：晶胞常数、原子半径、配位数、致密度。

(1) 晶胞常数 (点阵常数)

晶胞常数指的是晶胞三条棱的棱长 a 、 b 、 c (点阵常数的单位是nm)。如果我们把原子视作半径为 R 的刚性圆球, 则由简单的几何分析不难得出金属晶体的 a 、 b 、 c 与金属元素原子半径 R 之间的关系:

面心立方结构A1

$$a = b = c = 2\sqrt{2}R$$

体心立方结构A2

$$a = b = c = 4(\sqrt{3}/3)R$$

简单六方结构A3

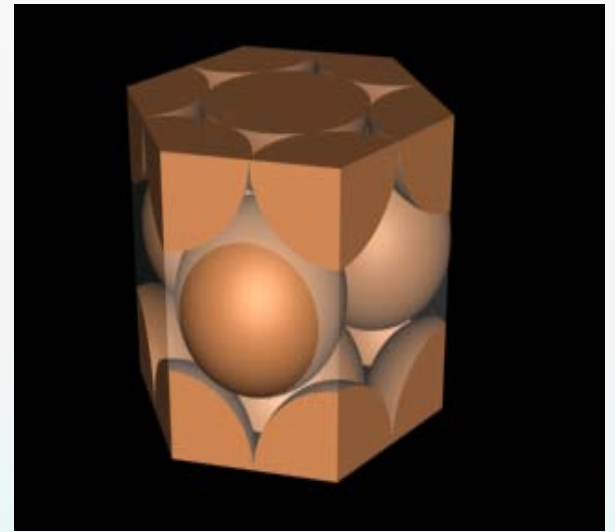
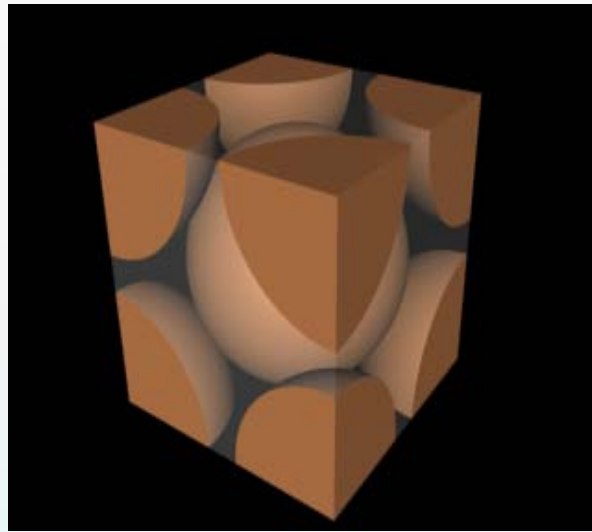
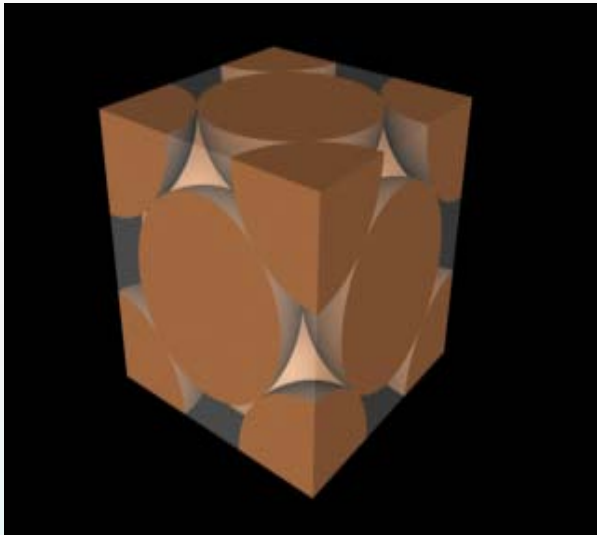
$$a = b = 2R \quad c/a = 1.633$$

表 一些重要金属的点阵常数

金属	点阵类型	点阵常数/nm	金属	点阵类型	点阵常数/nm
Al	A1	0.40496	W	A2	0.31650
γ -Fe	A1	0.36468(916°C)	Be	A3	<i>a</i> 0.22856 <i>c/a</i> 1.5677 <i>c</i> 0.35832
Ni	A1	0.355236			
Cu	A1	0.36147	Mg	A3	<i>a</i> 0.32094 <i>c/a</i> 1.6235 <i>c</i> 0.52105
Rh	A1	0.38044			
Pt	A1	0.39239	Zn	A3	<i>a</i> 0.26649 <i>c/a</i> 1.8563 <i>c</i> 0.49468
Ag	A1	0.40857			
Au	A1	0.40788	Cd	A3	<i>a</i> 0.29788 <i>c/a</i> 1.8858 <i>c</i> 0.56167
V	A2	0.30782			
Cr	A2	0.28846	α -Ti	A3	<i>a</i> 0.29444 <i>c/a</i> 1.5873 <i>c</i> 0.46737
α -Fe	A2	0.28664			
Nb	A2	0.33007	α -Co	A3	<i>a</i> 0.2502 <i>c/a</i> 1.623 <i>c</i> 0.4061
Mo	A2	0.31468			

具有三种典型晶体结构的常见金属及其点阵常数见上表。对于简单六方结构，按原子为等径刚性球模型可计算出其轴比为 $c/a=1.633$ ，但实际金属的轴比常偏离此值，这说明视金属原子为等径刚性球只是一种近似假设。实际上原子半径随原子周围近邻的原子数和结合键的变化而变化。

(2) 晶胞中的原子数



■ 由图可见，位于晶胞顶角处的原子为几个晶胞所共有，而位于晶胞面上的原子为两个相邻的晶胞所共有，只有在晶胞体内的原子才为一个晶胞所独有。每个晶胞所含有的原子数(N)为：

$$\blacksquare N = N_i + N_f/2 + N_r/m$$

■ 式中， N_i 、 N_f 、 N_r 分别表示晶胞内部、面心和角顶上的原子数； m 为晶胞类型参数，立方晶系的 $m = 8$ ，六方晶系的 $m = 6$ 。用上式算得的三种晶胞中的原子数为 $A1=4$ ， $A2=2$ ， $A3=6$ 。

$$\text{面心立方结构 } N = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

$$\text{体心立方结构 } N = 8 \times 1/8 + 1 = 2$$

$$\text{密排六方结构 } N = 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$$

(3) 金属的原子半径

- 根据波动力学的观点，在原子或离子中，围绕核运动的电子在空间形成一个电磁场，其作用范围可以看成是球形的。这个球的范围被认为就是原子或离子的体积，球的半径即为原子半径和离子半径。
- 在晶体结构中一般采用的有效半径的概念则是指原子或离子在晶体结构中处于相接触时的半径。在这种状态下，原子或离子间的静电吸引和排斥作用达到平衡。
- 也就是说：在金属晶体中，两个相邻原子中心之间的距离的一半就是金属原子半径。

金属晶体的有效原子半径一般可以借助于 X 射线衍射分析确定晶体的结构并测定晶体的晶格常数而加以确定。

- 例如，金属铝的晶格常数为 $a = b = c = 0.40496 \text{ nm}$ ，具有A1结构 (面心立方)。

面心立方结构 $a = b = c = 2\sqrt{2}R$

可以得到铝的原子半径为

$$R = 0.40496 / (2\sqrt{2}) = 0.143 \text{ nm}$$

根据晶胞参数与原子半径之间的关系可得：

A1类型晶体的原子半径 $R = a\sqrt{2}/4$

A2类型晶体的原子半径 $R = a\sqrt{3}/4$

A3类型晶体的原子半径 $R = a/2$

金属原子的有效半径并不是固定不变的，温度、压力等外界条件的变化会导致有效半径的改变。有关手册或者参考书上所查到的原子半径值通常都是在常温常压下测得的数据。此外，结合键、配位数以及外层电子结构等因素也会影响原子半径的大小。

(4) 配位数 (CN)

- 配位数定义为晶体结构中任一原子周围存在的最近邻且与该原子等距离的原子的数量，通常用符号“CN”表示。
- 面心立方结构 (A1) 和简单六方结构 (A3) 中原子的配位数均为12，而体心立方结构(A2)中原子的配位数则为8。
- 单质晶体：原子的配位数不会大于12。(最紧密堆积的结构中原子配位数为12)
- 在简单六方结构中只有当 $c/a=1.633$ 时，配位数才为12，否则有6个最近邻原子（同一层的原子）和6个次近邻原子（上、下层各有3个原子），其配位数应计为 $6+6$ 。

(5) 致密度

- 致密度有两种不同的定义。
- 第一种定义就是空间利用率。在晶体结构中，空间利用率定义为晶胞中各原子的体积之和与晶胞体积之比。
- 第二种定义是晶体的密度，即单位体积晶体的质量。
- 在已知晶体的结构类型及晶胞常数的前提下，可以计算出晶体的密度。

在晶格常数的测量不是很方便的情况下，也可以通过测定金属晶体的密度来估算金属原子的半径。

- 例如金属钨 (W) 的晶体具有体心立方结构；通过实验测得钨晶体的密度为 19.30 g/cm^3 ，而钨的原子量为 183.9 。根据这些信息就可以通过简单的计算得到钨原子的金属半径。

首先可以算出在一个体心立方晶胞中钨原子的质量 W 。1个晶胞中含有2个钨原子，因此有

$$W = \frac{2 \times 183.9}{6.02 \times 10^{23}} = 6.11 \times 10^{-22} \text{ g}$$

然后根据晶体的密度计算出晶胞体积 V :

$$V = \frac{W}{\rho} = \frac{6.11 \times 10^{-22}}{19.30} = 3.166 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 = 0.03166 \text{ nm}^3$$

进而得到晶胞常数

$$a = \sqrt[3]{V} = 0.316 \text{ nm}$$

最后得到原子半径

$$a = 4(\sqrt{3}/3)R \quad R = 0.137 \text{ nm}$$

三种典型金属晶体的结构特征

晶体类型	晶胞中的原子数	配位数	致密度	原子半径 R	间隙		
					间隙类型	一个晶胞内的间隙数	间隙半径 r
A1(fcc)	4	12	0.74	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$	正四面体	8	$0.225R$
					正八面体	4	$0.414R$
A2(bcc)	2	8,(8+6)	0.68	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$	四面体	12	$0.291R$
					扁八面体	6	$0.155R$
A3(hcp)	6	12,(6+6)	0.74	$\frac{a}{2}$	四面体	12	$0.225R$
					正八面体	6	$0.414R$

3.同素异构转变（多晶型性）

- 在周期表中大约有40多种元素具有两种或两种以上类型的晶体结构。当外界条件（主要时温度和压力）改变时，元素的晶体结构可以发生转变，把金属的这种性质称为多晶型性。这种转变称为多晶型转变或同素异构转变。

- ❖ 当外界条件 (主要是温度和压力) 改变时金属单质的晶体结构也可能发生改变, 称为同素异构转变。
- ❖ 同素异构转变往往会伴随着配位数和配位多面体类型的变化, 从而导致金属原子有效半径的改变。这是因为当金属从高配位数结构向低配位数结构发生同素异构转变时, 随着致密度的减小, 原子通常会同时产生收缩, 以求减小晶型转变时的体积变化。

912°C 以下，Fe 为体心立方结构，称为 α -Fe；912~1394°C 之间，Fe 将转变为面心立方结构，称为 γ -Fe；当温度超过1394°C 时，又变为体心立方结构，称为 δ -Fe；在高压下（150kPa）时，Fe还可以具有密排立方结构，称为 ε -Fe。

α -Fe

γ -Fe

空间利用率：

68%

74%

理论上说，温度降低导致的同素异构转变将使 Fe 的空间利用率降低 6%。相应地，体积膨胀约 9%。

实验表明：实际的同素异构转变导致的体积膨胀为0.8%



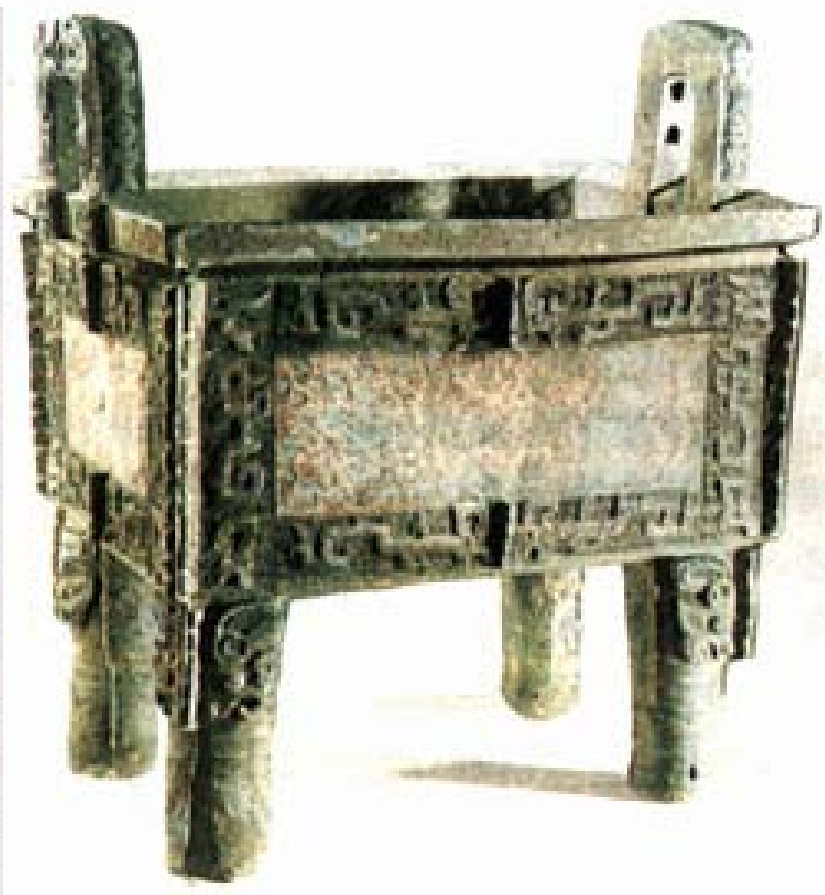
原因何在？

在于：在同素异构转变的同时，由于配位数的变化，Fe 原子的有效半径减小了。

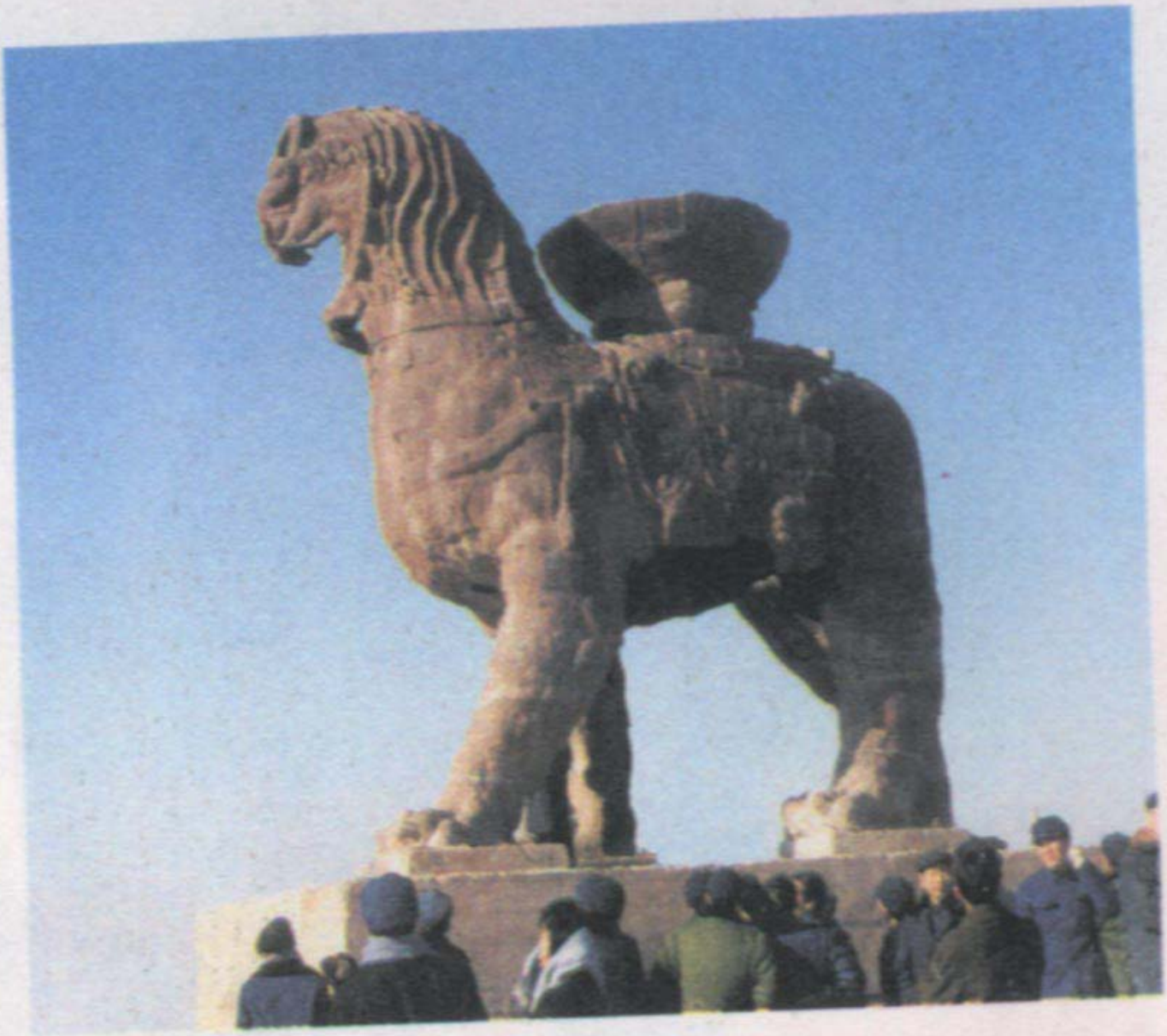
- 锡在 18°C 以下为金刚石结构的 α 锡，称为“灰锡”；高于此温度为正方结构的 β 锡，称为“白锡”。碳具有六方结构和金刚石结构两种晶型。当晶体结构改变时，金属的性能（如体积、强度、塑性、磁性、导电性等）往往要发生突变，例如钢铁材料通过热处理来改变性能。

2.3.1.3 金属材料

- ❖ **金属材料**:由金属元素或以金属元素为主的合金形成的具有金属性质的材料。
- ❖ 金属材料是人类认识和开发利用较早的材料之一,已有**5000**多年的历史。
- ❖ 金属元素有**86**种。



河北沧州铁狮子



化学元素在地壳(地球表面下16km厚的岩石层)中的含量称为**丰度**。丰度可用质量分数表示,也可用原子分数表示。

地壳中某些元素的丰度

元素	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg
w%	47.2	27.6	8.80	5.1	3.6	2.64	2.60	2.10

我国钨、锌、锑、锂、稀土元素等含量占世界首位,铜、锡、铅、汞、镍、钛、钼等储量也居世界前列。

金属元素分类

黑色金属: Fe, Cr, Mn

金属

有色金属

重有色金属: Cu, Co, Ni, Pb, Zn, Cd,
Hg, Sn, Sb, Bi

轻有色金属: Al, Mg, Ca, Ba, K, Na

贵金属: Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt

稀有金属

轻稀有金属: Li, Be, Rb, Cs, Sr

难熔金属: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta,
Mo, W, Re

稀土金属: Sc, Y, Ln (镧系元素)

稀散金属: Ga, In, Tl, Ge

放射性金属: U, Ra, Ac, Th, Pa, Po



金属的物理性质

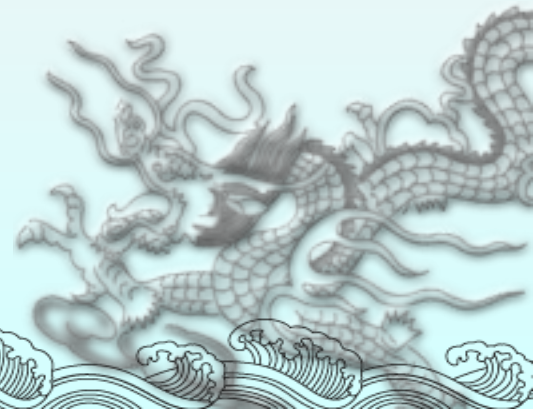
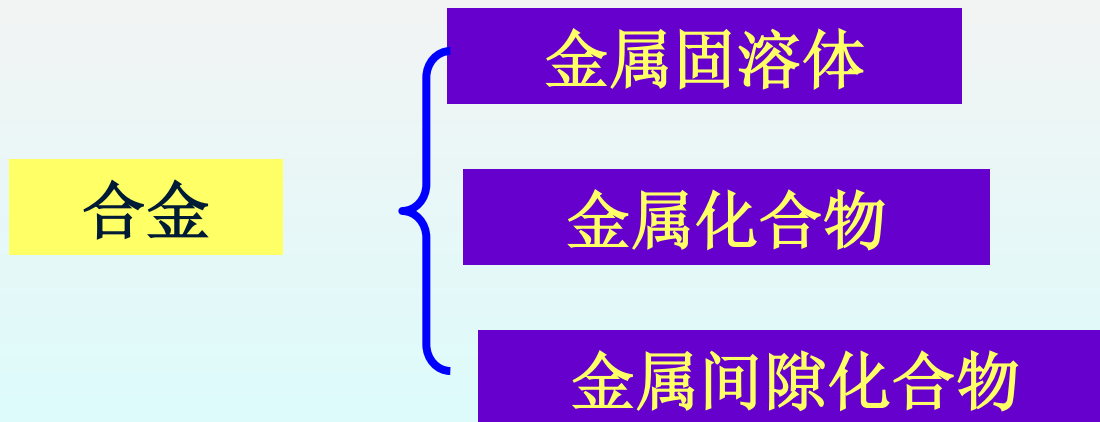
除汞以外,所有金属都是固体,金属的晶体结构决定金属具有以下共性:

- (1) 具有金属光泽;
- (2) 具有良好的导电性和导热性;
- (3) 具有良好的延展性;
- (4) 具有磁、光、热等物理特性。



1.合金的结构和性质

合金 (alloy): 由两种或两种以上金属元素或金属元素与非金属元素组成的具有金属特征的物质。
一般的是由两种或两种以上的金属经过熔合过程后所得的生成物，按合金的结构与相图的特点，合金一般可分为：

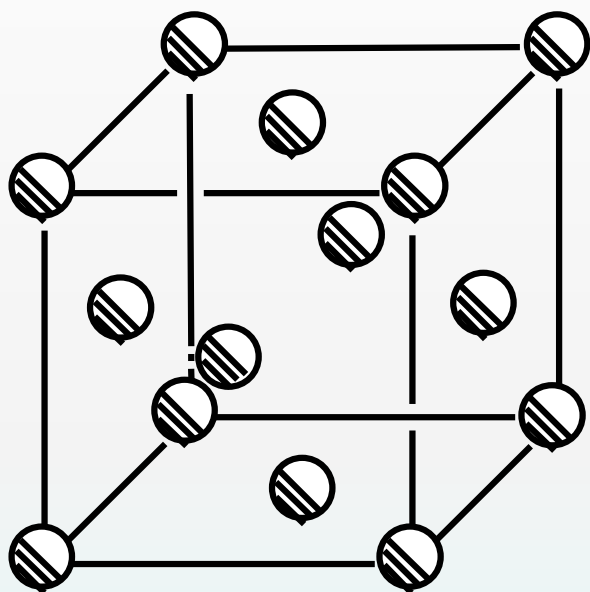


(1) 金属固溶体:

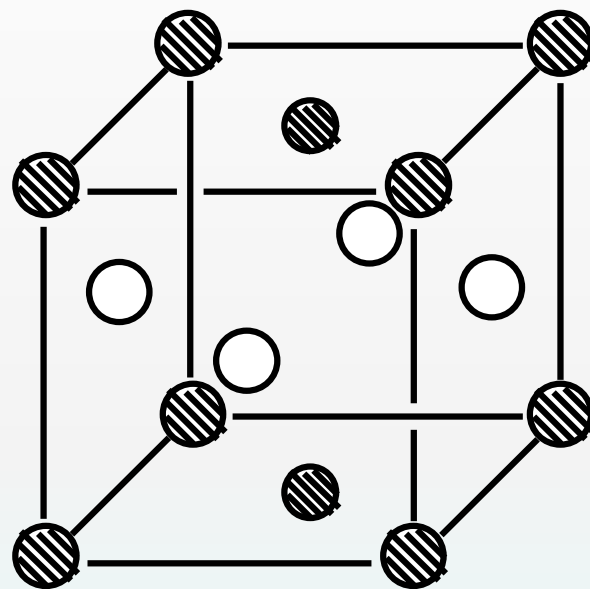
当两种金属原子的半径、结构型式、电负性相差较小时,组成的固溶体,其结构形式一般与纯金属相同,只是一种原子被另一种原子统计地取代,即每个原子位置上两种金属都可能存在,其概率正比两种金属在合金中所占的比例.这样,原子在很多效应上相当于一个统计原子,是一种无序结构.

无序固溶体经过缓慢冷却过程,即退火处理,结构会发生有序化,两种原子各自趋向确定的位置.

例如：CuAu合金的无序—有序转变



(a)



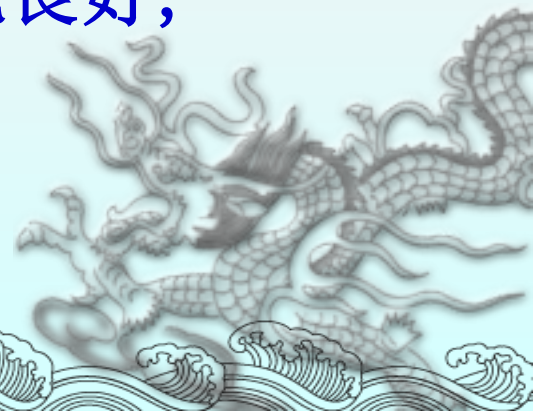
(b)

图 AuCu的无序结构(a)和有序结构(b)

(2) 金属化合物:

当两种金属原子的半径、结构型式、电负性相差较大时，容易形成金属化合物。储氢合金属于金属化合物。

目前，利用金属或合金储氢已取得很大进展，先后发现了Ni、Mg、Fe基三个系列的储氢材料，其中 LaNi_5 性能良好，储氢密度超过液氢。



近年来，储氢材料的研究转向高容量、长寿命材料，主要是固溶体储氢材料、络合催化氢化物、纳米储氢材料、纳米碳管或纳米碳纤维。纳米碳管储氢的研究已被国际能源协会（IEA）列为重点发展项目。

1997年，Heben等人发现单壁碳纳米管在室温下即可大量储氢，引发了研究热潮，已有许多研究报告。但各种文献对碳纳米管储氢性能报道的数据差别很大，有的数据不能被其他研究者重复。有的文献指出：碳纳米管的纯度、两端是否开口、长度和孔径是影响储氢性能的关键。因此，对碳纳米管的储氢性能仍须作大量艰苦细致的研究。

(3) 金属间隙化合物:

过渡金属元素与原子半径小的非金属元素（H、N、C、B、Si等）一般形成金属间隙化合物。钢铁就是C与Fe形成的金属间隙化合物。



合金大多数是以固溶体为基体的，而金属化合物是作为强化相出现的。所以在合金中金属化合物一般所占的数量不多。

绝大多数合金是通过熔化、精炼制成的，只有少数合金是固态下通过制粉、混合、压制成型、烧结等工序制成。



商代青铜器 三星堆人头

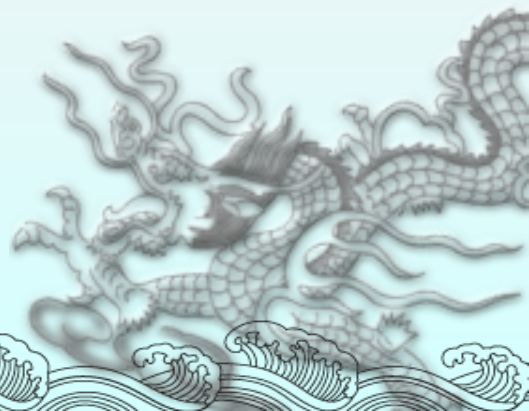
2. 稀土金属

(钷)钷和15种镧系元素统称为**稀土元素**
(rare earth element)。

除了钷为人造放射性金属外,依据相对原子质量等因素可将稀土金属分为:

轻稀土金属(钪组):镧、铈、镨、钕、钐、铕;

重稀土金属(钇组):钆、铽、镱、铈、铟、铪、铥、镱。



稀土元素的一般性质

名称	符号	外层电子构型	原子半径/pm	熔点/°C	常见氧化值
钪	Sc	3d ¹ 4s ²	161	1541	+3
钇	Y	4d ¹ 5s ²	180	1222	+3
镧	La	5d ¹ 6s ²	188	920	+3
铈	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	182	798	+3,+4
镨	Pr	4f ³ 6s ²	183	931	+3,+4
钕	Nd	4f ⁴ 6s ²	182	1010	+3
钷	Pm	4f ⁵ 6s ²	180	1080	+3
钐	Sm	4f ⁶ 6s ²	180	1072	+2,+3
铕	Eu	4f ⁷ 6s ²	204	822	+2,+3
钆	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	180	1311	+3
铽	Tb	4f ⁹ 6s ²	178	1360	+3,+4
镝	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	177	1409	+3
钬	Ho	4f ¹¹ 6s ²	177	1470	+3
铒	Er	4f ¹² 6s ²	176	1522	+3
铥	Tm	4f ¹³ 6s ²	175	1545	+3
镱	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	194	824	+2,+3
镱	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	173	1656	+3



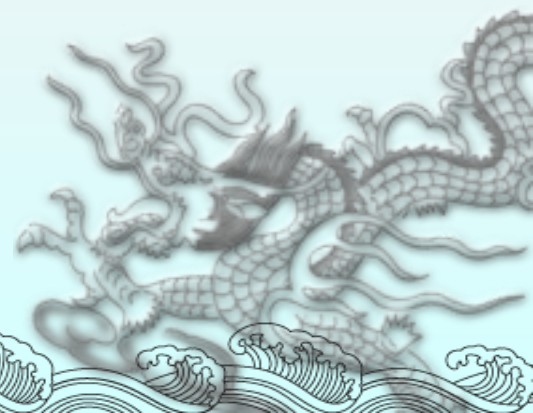
钒酸钇晶体-YVO₄



钽铌铁合金



掺钕钒酸钇晶体-Nd: YVO₄





钕铁硼合金



氟碳铈矿



钐钴磁铁



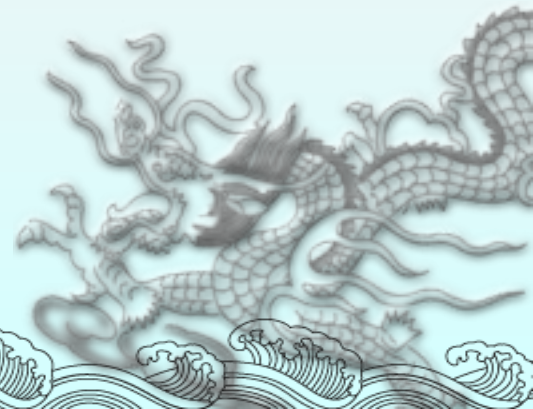
铝酸镧单晶-LaAlO₃



稀土元素化学性质十分相似，在自然界中它们往往共存于同一矿石中，分离和提纯都相当困难。

从1794年发现“钇”到1945年分离出最后一个稀土元素钷，经历了150多年。

实际上稀土元素既不稀也不土，在地壳中含量相当丰富。我国的稀土金属储量和生产量都占世界首位。



稀土元素的单质都是典型的金属，化学性质活泼，标准电极电势在 $-1.99 \sim -2.37\text{V}$ 之间，介于钙和镁之间。与冷水反应慢，但与热水反应剧烈。极易与 H_2 、 O_2 、 N_2 、 S 作用，所以要保存在煤油里。

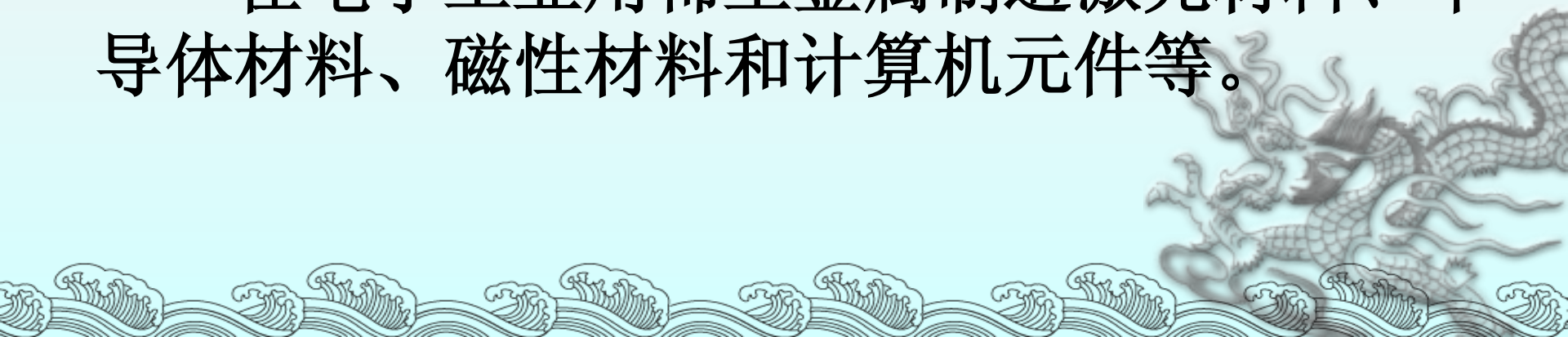
稀土金属具有许多独特的性能，最近三、四十年获得迅速发展。



稀土金属在冶金工业主要用作合金原料，用于脱氧、脱硫、提高钢铁质量，延长使用寿命。

在化学工业大量稀土金属用于催化剂等。
在玻璃和陶瓷工业用于抛光、脱色与着色。
在航空工业广泛使用含稀土的耐热铝合金和高温合金。

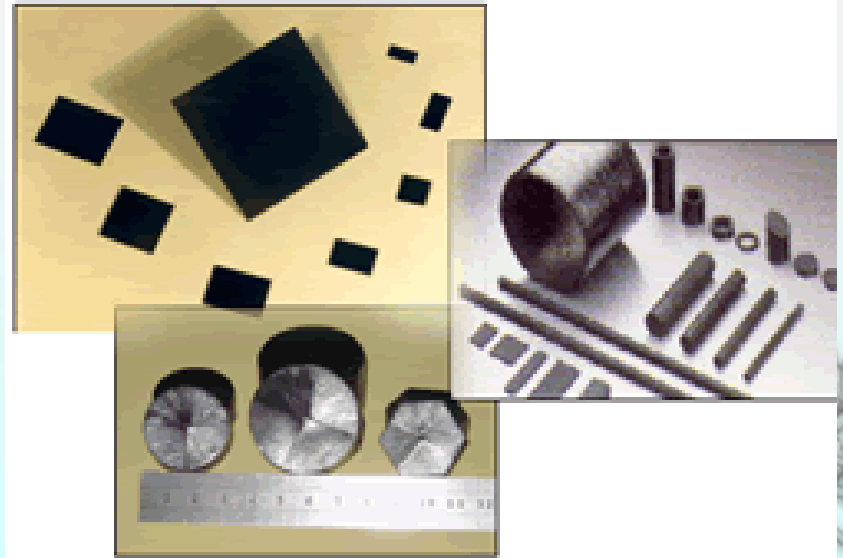
在电子工业用稀土金属制造激光材料、半导体材料、磁性材料和计算机元件等。



在原子能工业用稀土金属作控制材料、结构材料、核燃料和减速材料。

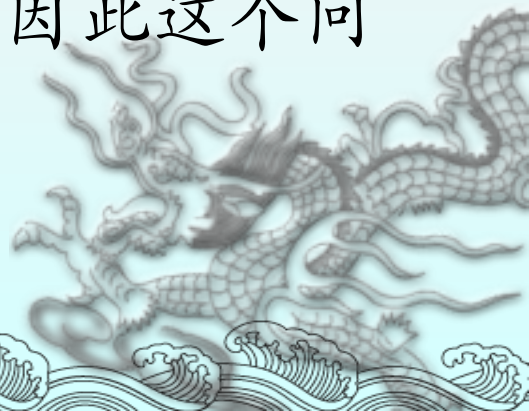
目前，稀土元素在超导材料的研究中显得十分活跃和重要。

可作贮氢材料，用来生产氢气储存器、稀土贮氢电池等。



3. 储氢材料

- ◆ 储氢材料具有在特定条件下吸附和释放氢气的 ability。在实际应用中，由于要经常补充氢燃料，所以我们要求材料对氢的吸附要有良好的可逆性。储氢材料的主要性能指标有理论储氢容量、实际可逆储氢容量、循环利用次数、补充燃料所需时间以及对杂质（空气中和材料中）的不敏感程度等。更高的要求是适应燃料电池的工作条件。至于成本因素，由于目前各种材料的成本都较高，还找不到一种特别经济划算的物质，因此这个问题只能留待将来的研究解决了。



根据吸附氢气作用力的不同，储氢材料可大体分为两类：化学吸附材料和物理吸附材料。化学吸附是指氢分子解离，氢原子插入底物的晶格或者形成新化合物。物理吸附中氢仍以分子态存在。两种方法各有其优缺点。

- ◆ 目前应用最多的储氢材料是合金。在二元金属氢化物中，两个氢原子的最小距离仅为0.21nm，因此合金往往能提供很高的单位体积储氢容量。然而，由于金属原子的质量相对比较大，合金的单位重量储氢容量一般都很低。为此，人们又开发了轻金属的复合氢化物，如硼氢化物、铝氢化物等。这类物质中氢的质量分数都很高，很有发展潜力。
- ◆ 化学吸附材料中最有名的要数 LaNi_5 ，它是镍氢电池的负极材料。

储氢合金

镁系

储氢量大、重量轻、资源丰富、价格低廉、但分解温度高 $>250^{\circ}\text{C}$

稀土系

LaNi_5

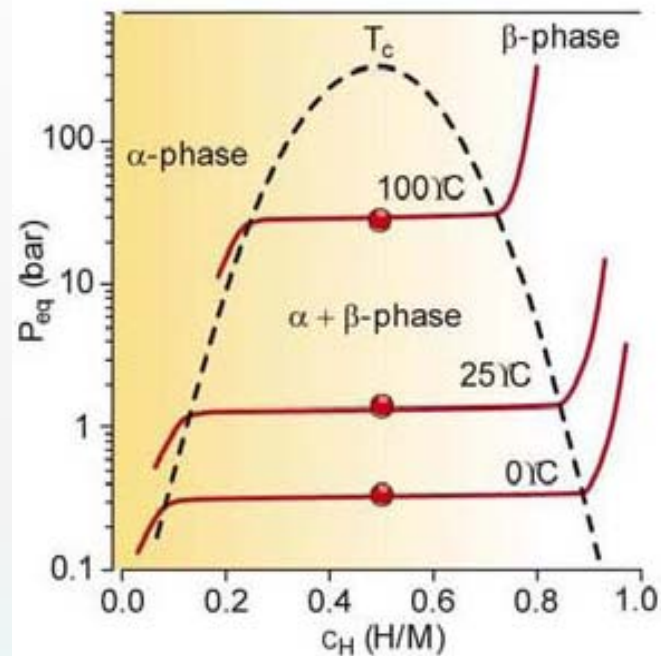
室温即可活化、吸氢释氢容易
但成本高

钛系

钛铁系和钛锰系
价格便宜

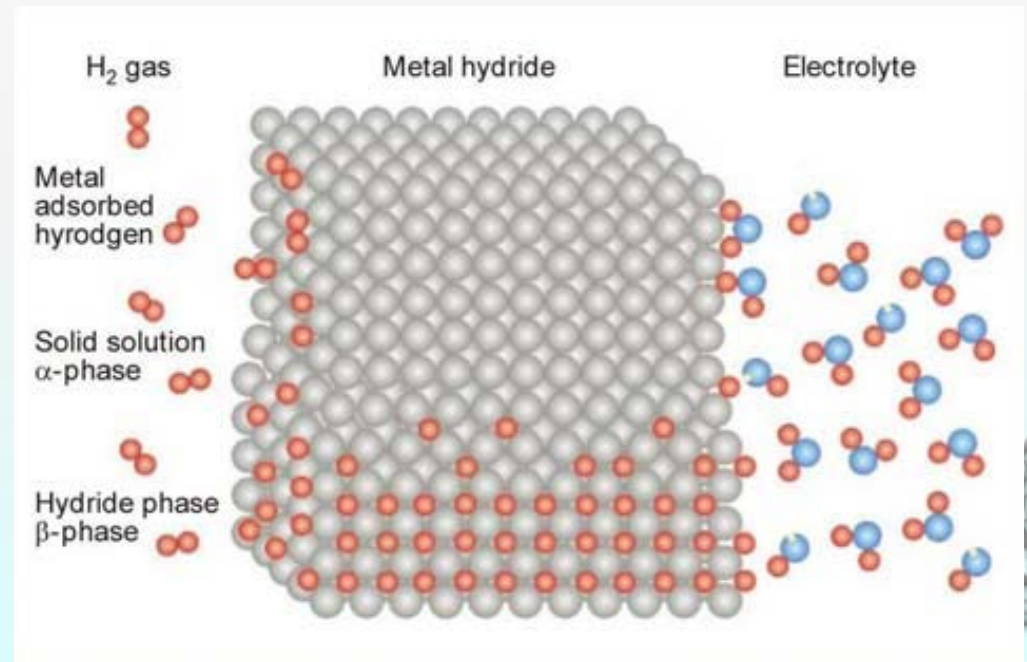
缺点：活化困难、反复吸氢后性能下降。

许多金属和合金都有可逆吸收大量氢气的的能力。氢气与金属或合金反应形成氢化物的热力学可以用压力-组成等温线来描述（图LaNi₅的数据）。主体金属先以固溶体形式溶解一些氢（ α 相）。当压力及金属中原子氢的浓度增大时，局部氢原子之间的相互作用变得显著，此时就能观察到氢化物 β 相的成核与生长。两相共存时，等温线出现一段平台期，其长度决定了在较小压力变化下有多少H₂能够被可逆地储存。在纯 β 相中，随浓度增加，H₂的压力陡然上升。在更高的H₂压力下，会有另外的平台期和氢化物相形成。两相共存区域终止于临界温度（ T_c ），在此温度之上相变没有平台期。



氢在填入主体金属的晶格后以原子形式存在，如图所示。在吸附氢气过程中，晶格会有所增大，并部分失掉其高度对称性。未膨胀的 α 相及各向异性膨胀的 β 相共存能导致晶格缺陷和内部变形，并使主体金属变得极其脆弱而最终碎裂。氢原子在它们的平衡位置附近振动，进行短距离的移动和长距离的扩散。

金属氢化物及合金一般在吸氢时显为放热反应，脱氢时显为吸热反应。



应用

储氢容器

储氢合金的储氢密度高于液态氢的密度。

氢化物电极

镍氢电池比能量高、对人体无害。

制备超纯氢

含有杂质的氢气与储氢合金接触，氢被合金吸收，杂质则被吸附在合金表面。

储氢材料未来的发展方向

- ◆ 纳米晶体化
- ◆ 掺入杂质
- ◆ 设计新型孔穴化合物
- ◆ 走向实际应用

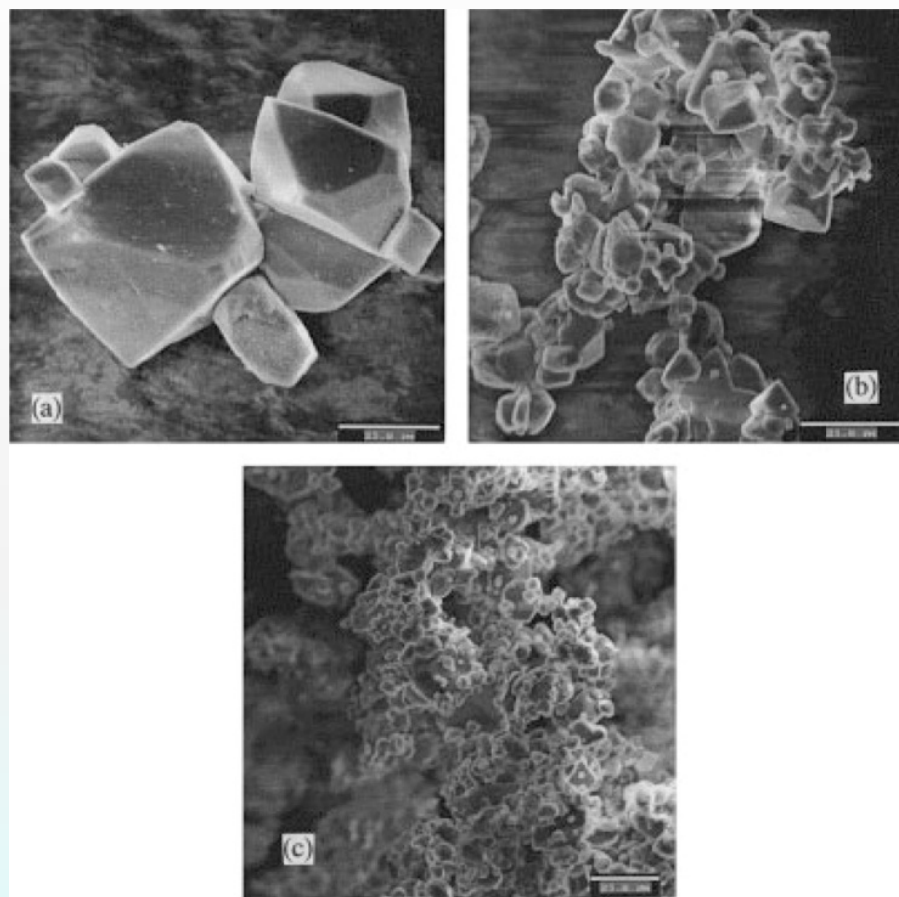


Figure 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of NaAlH₄ crystals obtained by precipitation of NaAlH₄ from THF solutions by addition of ether (a) or pentane (b), or by pouring THF solutions of NaAlH₄ into pentane (c). (Reproduced with permission from [58]. Copyright Elsevier 2000.)

BMW 氢能源H2R



BMW Rekordfahrzeug H2R auf dem Hochgeschwindigkeitstests Miramas
BMW Record Car H2R at the High-Speed Miramas Proving Grounds

P0016828
© BMW AG

BMW Group PressClub: www.press.bmwgroup.com
Nur für Presse Zwecke / For press purposes only

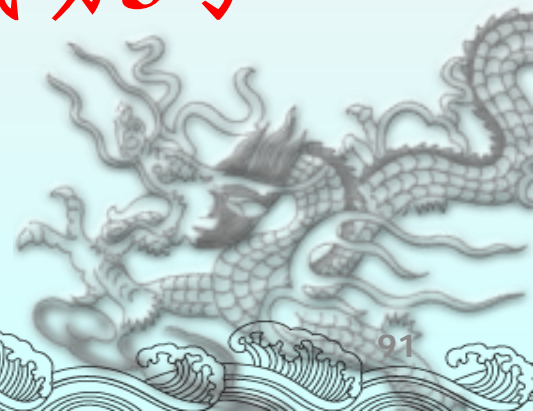
09/2004







上海氢动3号



有记忆的金属

60年代初的一天，美国海军军械实验室的研究人员领来了一批镍钛合金丝，也许是制造过程中处理不当，合金丝被弄弯了，他们只能一根一根地将合金丝校直。有人顺手把校直的合金丝堆放在炉子的旁边。这时意外的事情发生了，一些校直了的合金丝在炉温的烘烤下，不一会儿就恢复到原来弯曲的形状。于是不得不重新校直合金丝。起初，他们没有在意，还是把校直的合金丝堆放在炉旁，结果合金丝又弯曲了，这种现象重复出现了多次，直到人们把校直的合金丝换了一地方堆放，不再受到炉温的烘烤以后，合金丝才继续保持挺直的形状。

军械实验室的研究人员紧紧地抓住了上述的意外的事情，开展反复的实验研究，终于发现含50%镍和50%钛的合金在温度升高 40°C 以上时，能“记住”自己原来的形状。

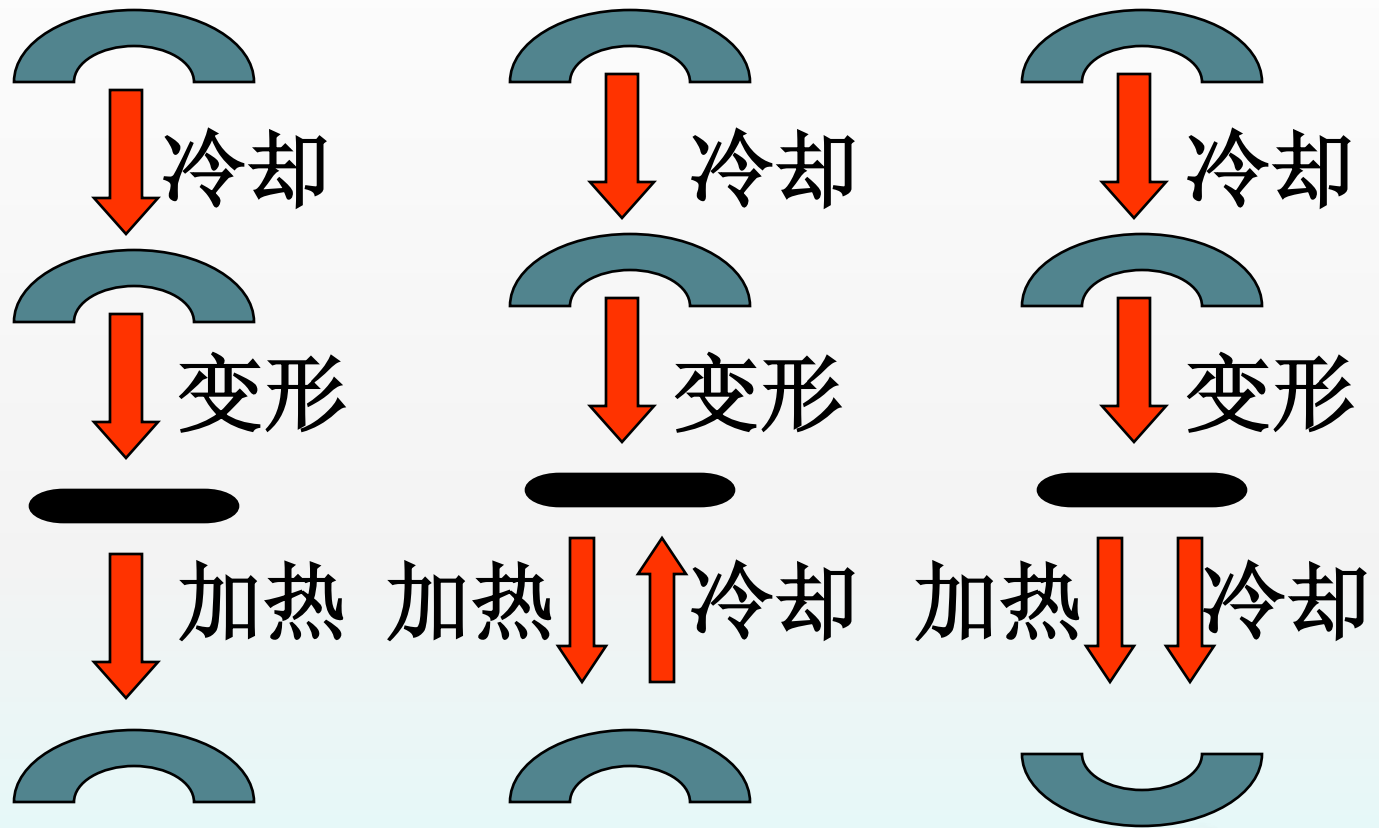
这种现象叫做形状记忆效应，具有记忆功能的合金称为形状记忆合金。

4. 形状记忆合金

- ◆ **形状记忆效应 (Shape Memory Effect):** 一旦取消外力或改变温度,使发生塑性变形后的合金又能恢复原来的形状。
- ◆ 形状记忆效应有三种形式:单向 (一次) 形状记忆效应、双向 (可逆) 形状记忆效应和全方位形状记忆效应。



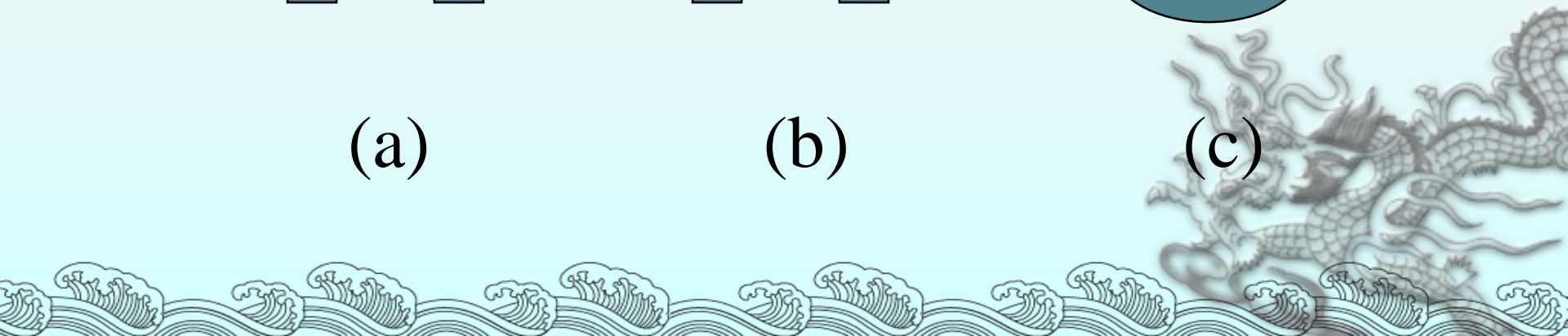
高温时形状



(a)

(b)

(c)



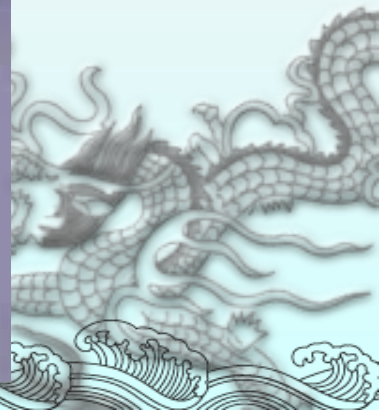
如Ti-Ni(各50%)合金, 在 T 发生晶形转变:

菱形晶格



立方晶格

晶格的变化, 改变了材料形状。因此, 只要控制温度就可以控制合金材料的形状。

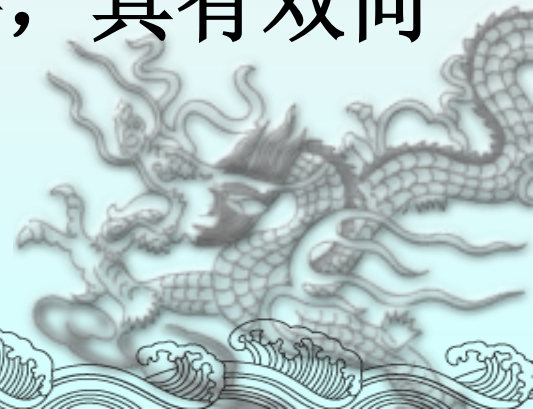


形状记忆合金在一定条件下具有一定的金相结构，一旦条件改变，金相结构能发生可逆的转变。

目前发现许多形状记忆合金,但商品化的只有少数几个,如: **Ti-Ni-Fe**合金, **Ti-Ni**合金, **Cu-Zn-Al**合金, **Cu-Sn**合金等。

形状记忆合金应用最多的是作连接件、紧固件。

制成弹簧可做热敏驱动元件，具有双向动作功能。



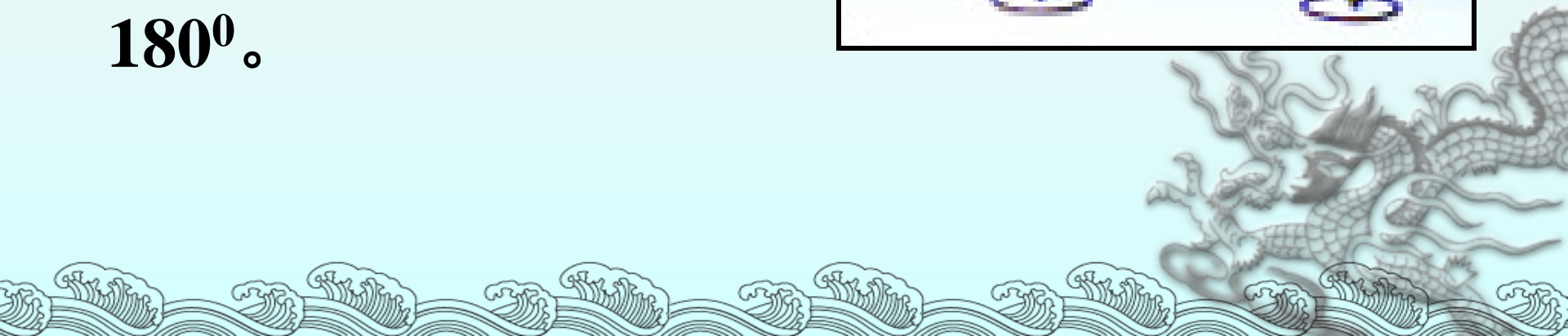
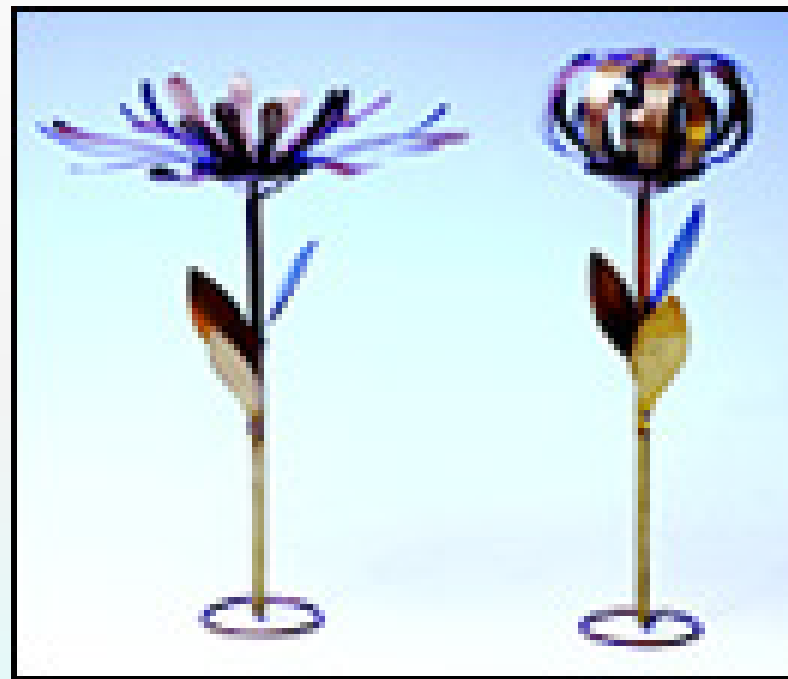


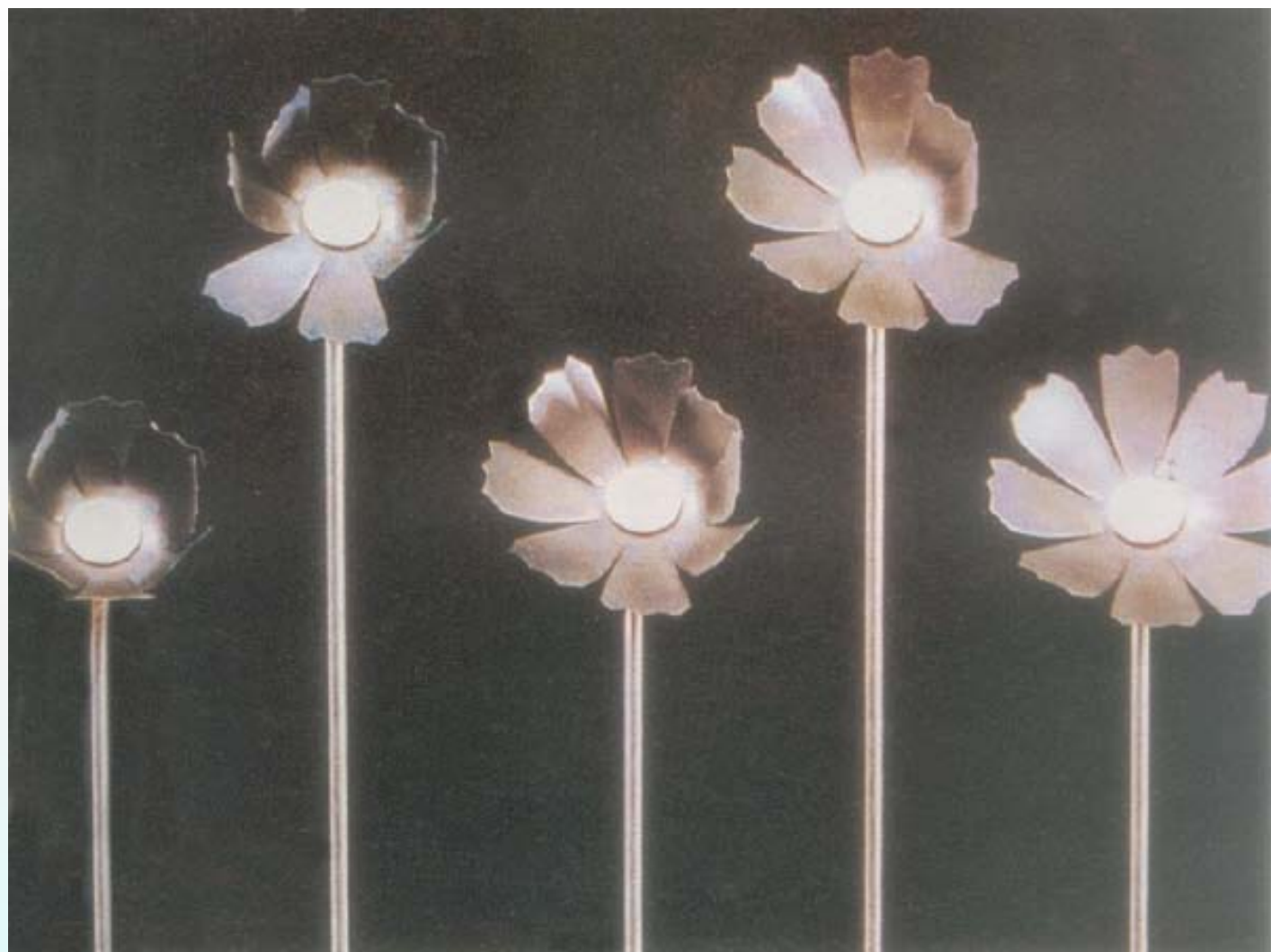
通过形状记忆合金模仿肌肉的收缩来实现人工肌肉的功能。用背部的金属纤维振动翅膀。



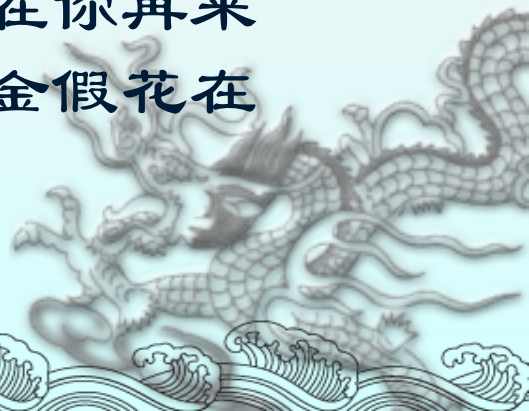
双程CuZnAl记忆合金花

采用CuZnAl记忆合金片，以热水或热风为热源，开放温度为 $65^{\circ}\text{C}\sim 85^{\circ}\text{C}$ ，闭合温度为室温。花蕾直径80mm,展开直径200mm。动作幅度为 180° 。



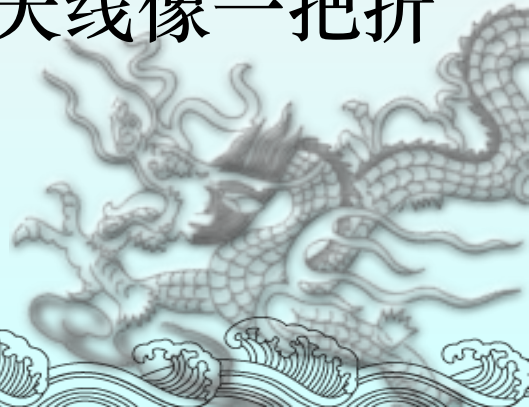


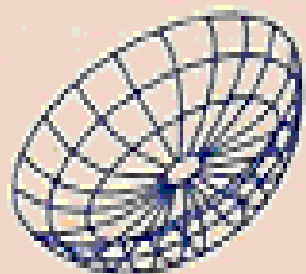
图片显示的是用记忆合金制作的假花。很多合金在常温下是一种形状，当温度升高后它们变形成另一种形状，而当温度降下来后，它们又恢复原状。在这种金属里，金属原子按一定的方式排列起来，当它们受到外力时，可以离开自己原来的位置而到另一个地方去。当这些金属加热后，由于获得了一定的能量，金属里的原子又会回到原来的地方去。记忆合金的这种奇特功能可以为人们做许多事情。比较常见的用途为一些密封接头，常温下它们的内径要小一些，降温扩大内径后，再将它们套在管子的连接处，温度回升后，它们就会紧紧地将管子密封连接到一起。现在你再来看这幅图片就会很清楚啦，它是镍钛合金假花在不同温度下开放的状态。



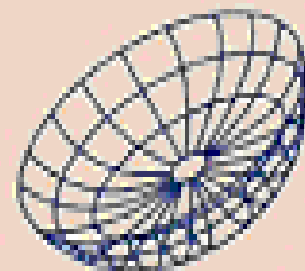
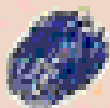
宇宙飞船登月的月面天线

宇宙飞船登月之后，为了将月球上收集到的各种信息发回地球，必须在月球上架设直径为好几米的半月面天线。要把这个庞然大物直接放入宇宙飞船的船舱中几乎是不可能。科研人员先用硬度和刚性非常好的镍钛合金在 40°C 以上制成半球面的月面天线，再让天线冷却到 28°C 以下。这时合金内部发生了结晶构造转变，变得非常柔软，很容易把天线折叠成小球似的一团，放进宇宙飞船的船舱里。到达月球以后，宇航员把变软的天线放在月面上，借助于太阳光照射或其它热源的烘烤使环境温度超过 40°C ，这时天线像一把折叠伞自动张开，迅速投入正常的工作。





冷却变形



用形状记忆合金丝
制成的天线

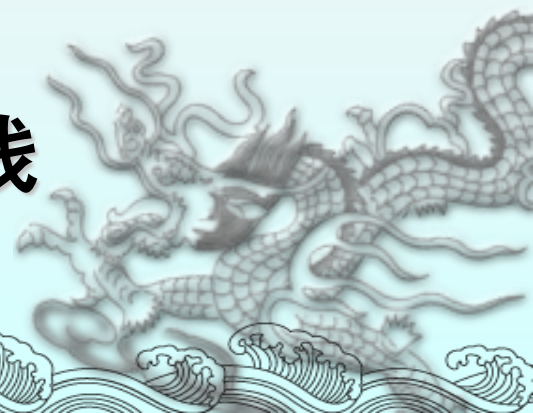
将天线揉成团

在加热时形状
开始恢复

形状完全恢复



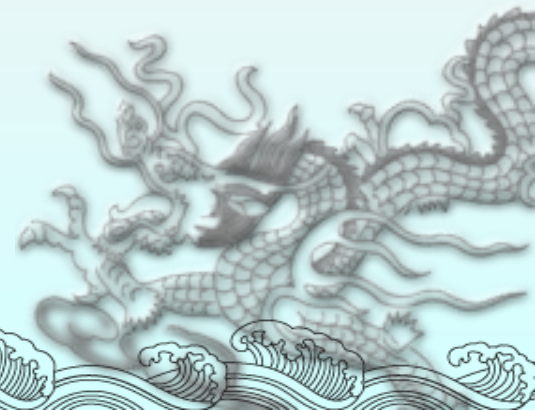
航天飞机释放的膨胀月面天线



工业常用形状记忆合金作开关，用于火警探测系统等。

由于生物相容性好，Ti-Ni合金是目前医学领域使用的唯一的形状记忆合金。

形状记忆合金更多的潜在应用是埋置在材料里组成智能复合材料。



汽车

用“记忆金属”造出汽车，万一被撞瘪，只要浇上一桶热水就可恢复到原来的形状。

记忆食道支架

“记忆金属”食道架能在喉部膨胀成新的食道。必要时只要向食道里加上冰块，“食道”又会遇冷收缩，从而可轻易取出，使失去进食功能的食道癌患者提高了生活质量。

记忆钉子

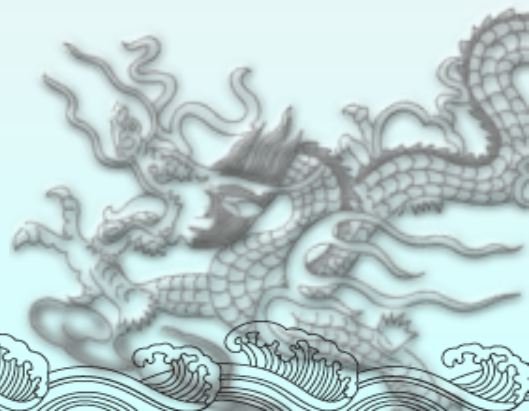
菲利浦公司研制了一种由“记忆金属”制成的钉子，把它安在汽车外胎上，当气温降低、公路结冰时，钉子会“自动”从外胎里伸出来，防止车轮打滑。

记忆毛毯

人们盖上用记忆合金丝混合羊毛织成的毛毯后，如毛毯温度过热，它就会自动掀开一部分，适当降低温度，使人睡得更安稳。

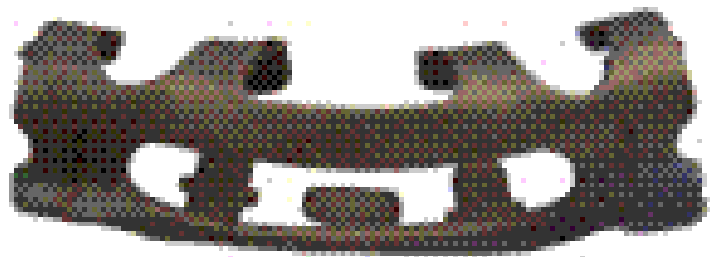
记忆照明灯

法国巴黎用形状记忆合金制造的城市照明灯，有两瓣随着灯的亮灭而逐渐张开或合上的金属叶片。白天，路灯熄灭，叶片合上；傍晚，路灯亮起灯泡发热，叶片受热而逐渐张开，使灯泡显露出来。





形状记忆合金制成的水龙头
上的温度调节装置



◆ 在原有结构上进行了调整,使它的受力点不在同一个方向,避免了应力遮挡的效应,有利于提高骨折的愈合速度和质量,解剖型的设计更符合锁骨的几何型态,分远端,中端,近端和左右.可满足锁骨不同部位的需要.使用方法

在 $4-7^{\circ}\text{C}$ 以下冰水中(含冰块)浸泡5分钟以上,用特制撑开钳均匀撑开。

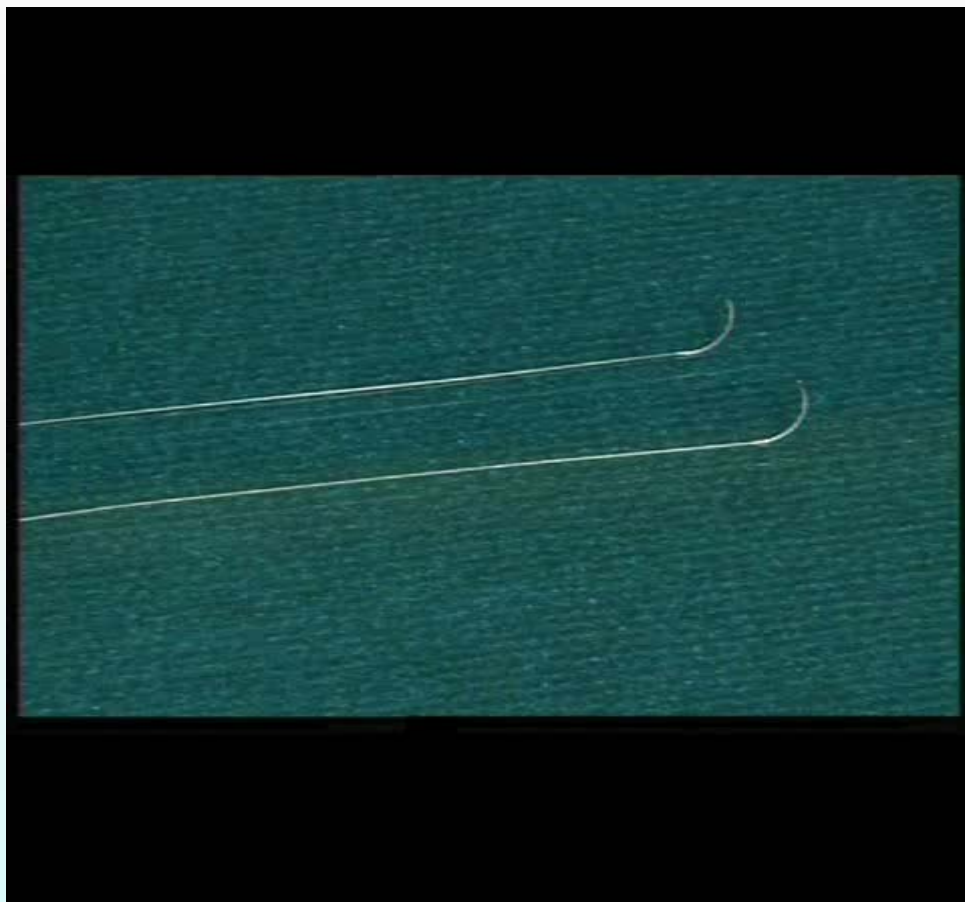
敷至 35°C 以上,恢复原有形状而紧紧抱持在骨折部位。

钛镍记忆合金组织吻合器

- ◆ 钛镍记忆合金组织吻合器——皮内吻合器，是在医用缝合针的尾部连接了一根由记忆合金材料制成的吻合丝。
- ◆ 记忆合金丝记忆形状——直线状。
- ◆ 配有缝合固定夹。

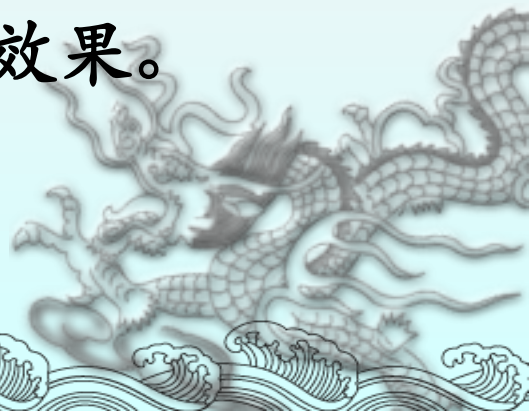


钛镍记忆合金组织吻合器皮内吻合 工作原理



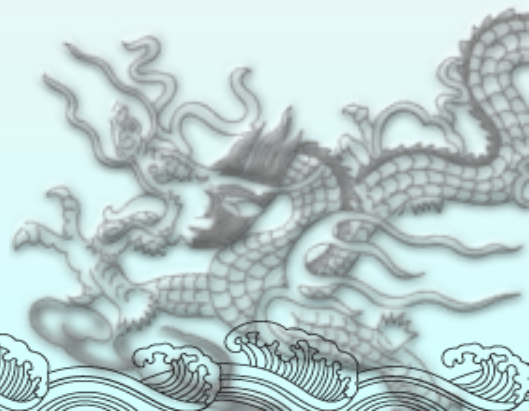
钛镍记忆合金组织吻合器皮内吻合 工作原理

- ◆ 利用形状记忆合金材料在人体温度下从柔软状态恢复为直线状态过程中所产生的超弹性的机械力，对人体皮肤组织产生自动加压作用，将皮肤切口紧密对合，并在皮肤组织水肿消失的全过程持续加压，促使切口愈合，达到无创伤美容的缝合效果。



产品特点

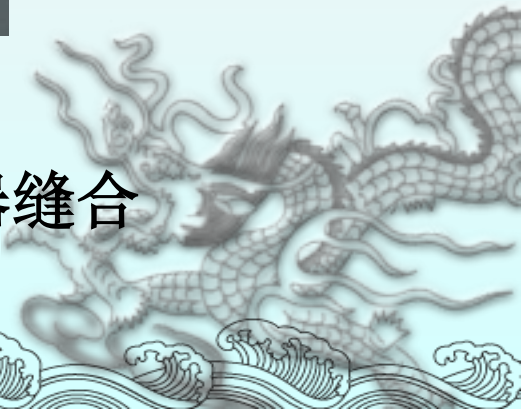
- ◆ 钛镍记忆合金材料具有良好的生物相容性，无缝线反应；
- ◆ 非吸收性，可长期植入体内；
- ◆ 超过钢丝的抗拉强度，不会断裂；
- ◆ 不用担心切口两侧拉力，能自动加压对合；
- ◆ 表面超滑，易于拆线，无切割力；需部分拆线时，剪断即可；
- ◆ 100%的无痕美容缝合效果。



眼袋整形愈合效果比较



- 左侧采用常规缝合
- 右侧采用记忆合金组织吻合器缝合



5. 非晶态合金和金属玻璃

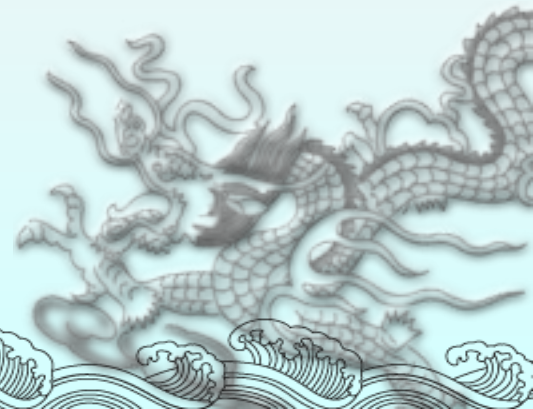
1960年，美国科学家皮·杜威等首先发现某些液态贵金属合金，如金硅合金等在冷却速度非常快的情况下，当金属内部的原子来不及“理顺”位置，仍处于无序的紊乱状态时，便马上凝固了，成为**非晶态金属**。这些非晶态金属材料的结构与玻璃的结构极为相似，所以又称为“**金属玻璃**”……非晶态合金制品可以由液体金属一次直接成型，省去了铸、锻等加工工序，而且边角余料可全部回收，能极大节省能源和材料。

大块金属玻璃



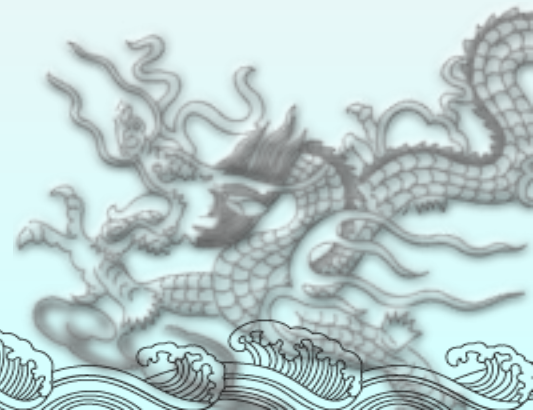
采用液相急冷法、气相沉积法和注入法等可制备非晶态合金。人们把非晶态合金称为“梦幻般的金属材料”

非晶态合金在力学、电学、磁学及化学性能等方面都有独特之处，如具有很高的强度和硬度，耐磨耐腐蚀等。易于磁化，是理想的软磁材料。非晶态合金是一种有广阔应用前景的新材料。

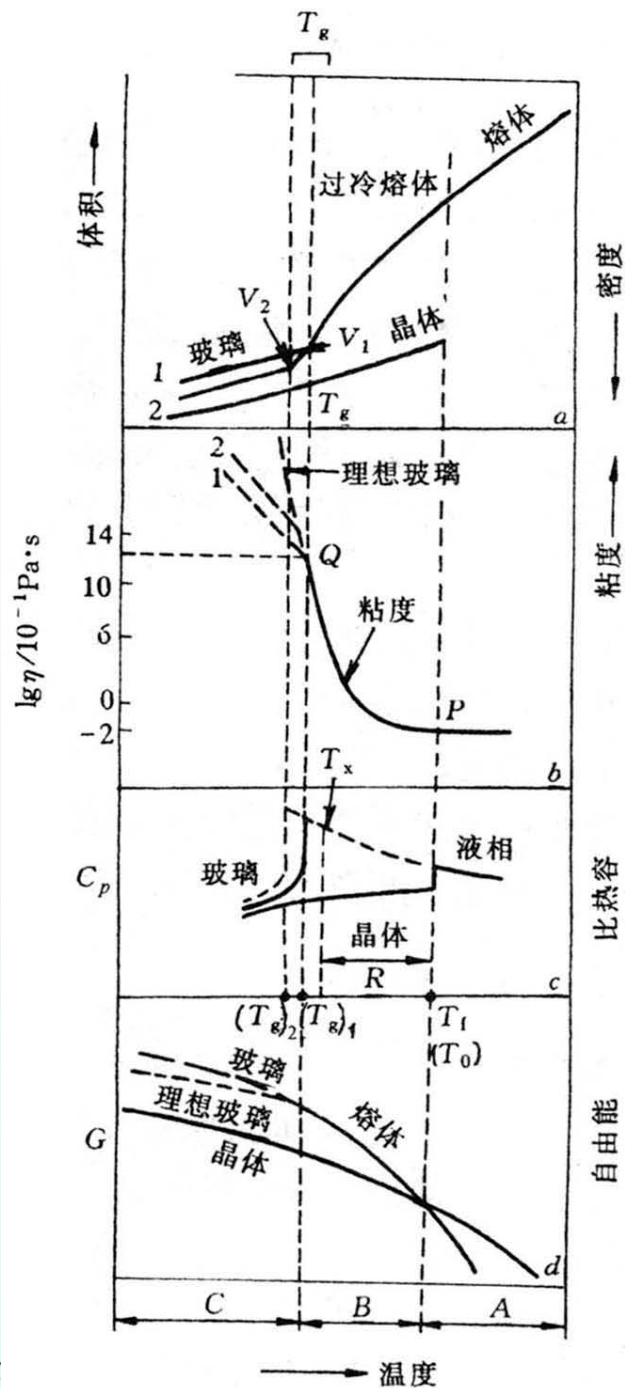


非晶态的形成

- ❖ 抑制熔体中的形核和长大，保持液态结构
- ❖ 使非晶态亚稳结构在一定温度范围内保持稳定，不向晶态转化
- ❖ 在晶态固体中引入或造成无序，使晶态转变为非晶态

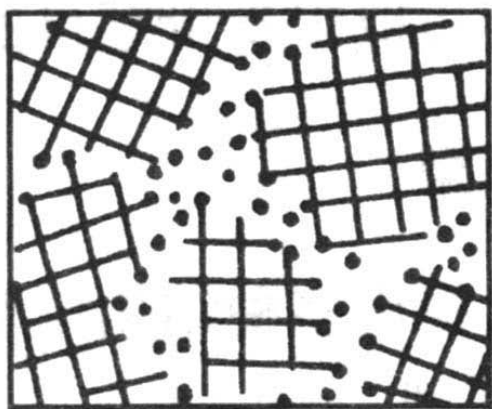


冷却过程中

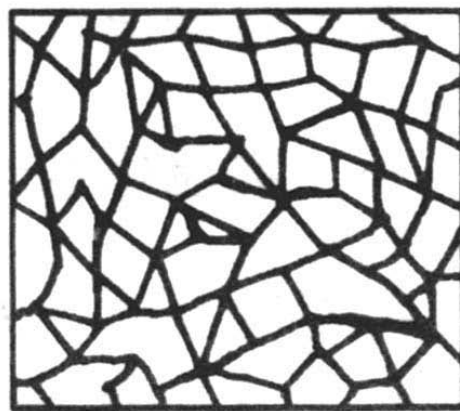


非晶态合金的结构模型

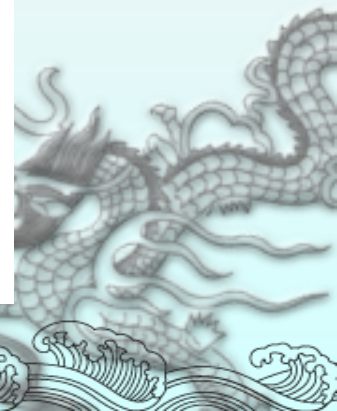
- “微晶”无序模型 (a)
- 拓扑无序模型 (b)



(a)

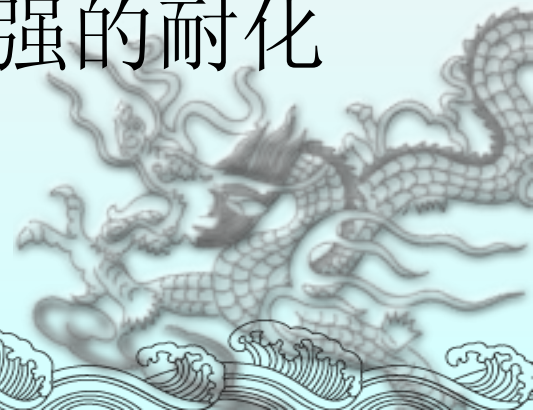


(b)



非晶合金的特性

- ① 非晶合金具有比普通金属更高的强度。
- ② 非晶态合金因其结构呈长程无序，故在物理性能上与晶态合金不同，显示出异常情况。
- ③ 非晶合金比普通金属具有更强的耐化学腐蚀能力。



非晶合金的应用

- ◆ 有人打算把非晶态合金用作核聚变、磁悬浮列车等急需的超导磁铁材料。如果用液氮将其温度冷却至接近绝对零度，非晶态金属的电阻就等于零，成为超导材料。超导材料虽已研究出不少种类，但一般质地都较脆，难以加工。在这方面，非晶态合金具有适当的韧性和弹性，有很大的优势。
- ◆ 目前，非晶态合金被广泛用于制造磁头。由于非晶态合金具有良好的电磁特性，十分坚硬，所以一开始它便成为制造磁头的理想材料。日本TDK公司购买了美国联合化学公司和该项技术专利权之后，实现了非晶态合金磁头的商品化。这种具有相当耐磨的磁头一上市便受到人们的欢迎。日本松下电器工业公司在利用非晶态合金制造计算机磁头的过程中发现，在耐磨性方面，它比一般结晶磁头材料高20%。实际上，目前大多数高档次的磁带机用的磁头一般都是非晶态合金材料。
- ◆ 非晶态合金在制造变压器机芯方面也发挥了重要的作用。用硅钢制造的变压器机芯损耗较大，有时每千克铁芯损耗达1.1瓦，而非晶态合金制造的机芯，每千克损耗只有0.4瓦。但是问题在于，非晶态合金怕热，温度一高，非晶态合金就会失去它原有的特性。目前，日本、美国的一些大公司都投入巨资进行这方面的研究，争取早日进入实用阶段。

SP009A 半自动非晶态金属条带制备机

