

公式 1.1 离子结合能的相对值

下公式用来确定物质 AB 中离子键结合的相对值：

$$\text{离子键结合(\%)} = \left[1 - e^{-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2} \right] \times 100\%$$

式中， X_A 、 X_B 分别是化合物组成元素A、B的电负性数值。

公式 1.2 离子的结合键能

当计算离子结合能时，考虑离子的库仑力吸引力和排斥力相等的平衡，以及结合能的计算式：

$$F_{\text{库仑力}} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2}$$

式中， a 为离子间距 ($a = r_+ + r_-$)， z_1 、 z_2 为正负离子形成离子时得失电子数；

$$F_{\text{排斥力}} = -\frac{nb}{a^{n+1}} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} = F_{\text{库仑力}}$$

式中， b 、 n 是常数， n 通常取7~9，特别地 $n_{NaCl} = 9$ ；

$$E_0 = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a} + \frac{b}{a^n}$$

此式，即为离子的结合键能的计算公式。

公式 2.1 四轴坐标系和三轴坐标系的转换

三轴坐标系 $[HKL]$ 与四轴坐标系 $[hkil]$ 之间的转换可以通过下面的公式：

$$\begin{cases} h = \frac{2H - K}{3} \\ k = \frac{2K - H}{3} \\ i = -\frac{H + K}{3} \\ l = L \end{cases}$$

其中，四轴坐标系中的水平方向的 i 满足 $h + k + i = 0$ 。

公式 2.2 晶面间距

晶面间距 d_{hkl} 和晶面指数 (hkl) 与点阵常数 (a, b, c) 之间, 满足:

正交晶系^[★掌握] (a, b, c 互不相等):

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

四方晶系^[★掌握] ($a = b \neq c$):

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

立方晶系^[★掌握] ($a = b = c$):

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

六方晶系^[!不要求]:

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

公式 2.3 晶带定律

可以证明晶带轴 $[uvw]$ 和该晶带中任意晶面 (hkl) 之间存在关系如下:

$$uh + vk + wl = 0$$

且两不平行的晶面 (hkl) 、 $(h'k'l')$, 可以确定其唯一的晶带轴 $[uvw]$:

$$[uvw] = \begin{vmatrix} \vec{u} & \vec{v} & \vec{w} \\ h & k & l \\ h' & k' & l' \end{vmatrix}$$

也就是说, 晶带轴 $[uvw]$ 和任意晶面 (hkl) 的矩阵是正交的。

公式 2.4 三种典型晶体结构的参数

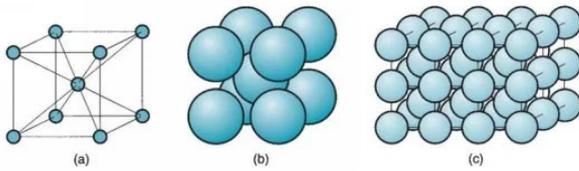
三种典型晶体结构的参数

晶体类型	最密排面	最密排方向	晶胞中的原子数	配位数CN	致密度K
BCC	{110}	[111]	2	8,(8+6)	0.68
FCC	{111}	[110]	4	12	0.74
HCP	{0001}	[11 $\bar{2}$ 0]	6	12	0.74

公式 2.5 三种典型晶体结构的点阵常数

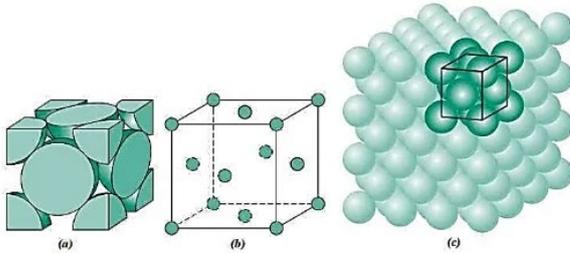
晶胞的棱边长度 a 、 b 、 c 称之为点阵常数。若其中的原子为半径 r 的刚性小球，则：

BCC 体心立方 ($a = b = c$):



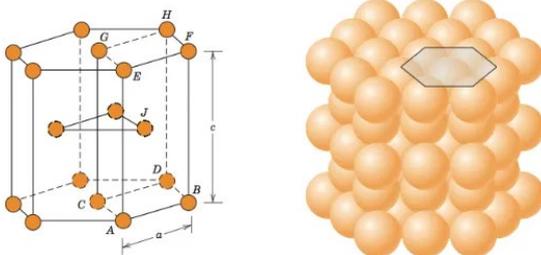
$$a = \frac{4\sqrt{3}}{3}r$$

FCC 面心立方 ($a = b = c$):



$$a = 2\sqrt{2}r$$

HCP 密排六方 ($a = b \neq c$):



$$a = 2r$$

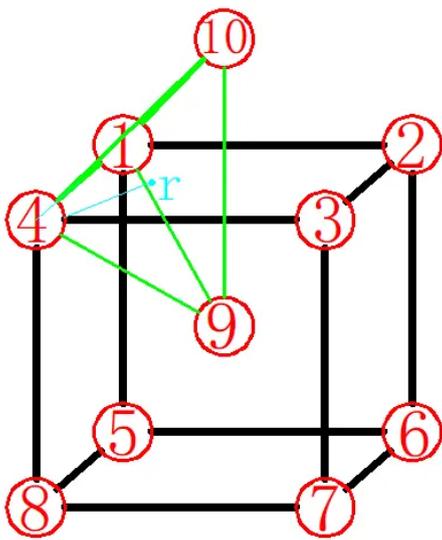
公式 2.6 三种典型晶体结构的间隙

位于 6 个原子所组成的八面体之间的间隙称之为八面体间隙；

位于 4 个原子所组成的四面体之间的间隙称之为四面体间隙。

BCC 体心立方 ($a = b = c$):

四面体间隙，由对称性，间隙中心位于 1,2,3,4 组成的平面上，x 轴 1/2 处，y 轴 1/4 处，因此一共有 12 个这样的间隙。



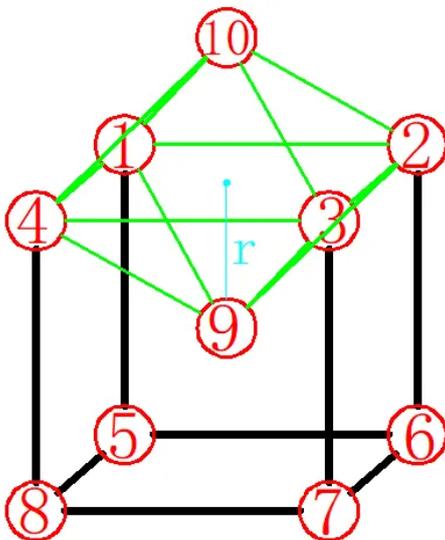
间隙中心距 4 号原子中心的距离为：

$$r = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2} = \frac{\sqrt{5}}{4}a$$

$$r_{\text{间隙}} = r - r_{\text{原子}} = \frac{\sqrt{5}}{4}a - \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

$$r_{\text{间隙}}/r_{\text{原子}} = 0.291$$

八面体间隙，八面体顶点上的六个原子分别是体心位置的两个原子和顶点上的四个原子，间隙中心位于上面的面心处。因此一共有 6 个这样的间隙。



找距离最近的原子距间隙中心的距离。
9, 10 号原子距离间隙中心最近。

$$r_{\text{间隙}} = \frac{1}{2}a - \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

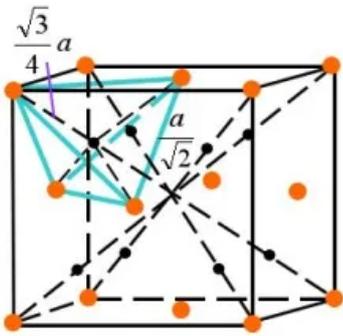
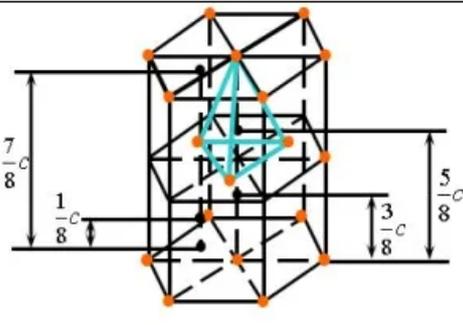
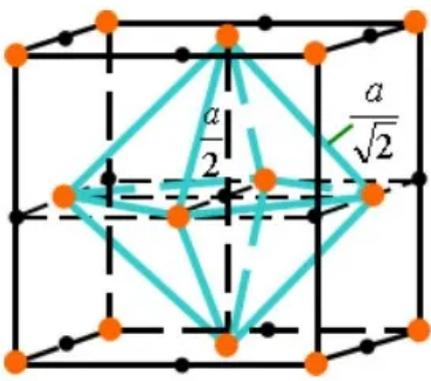
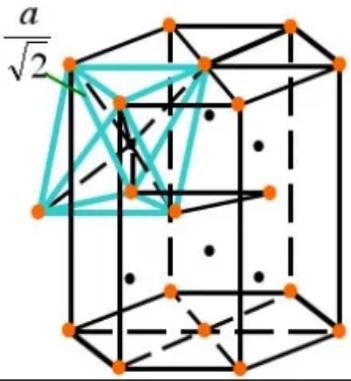
$$r_{\text{间隙}}/r_{\text{原子}} = 0.154$$

FCC 面心立方 ($a = b = c$):

HCP 密排六方 ($a = b \neq c$):

由于 HCP 与 FCC 配位数致密度均相同, 因此间隙大小相同, 但间隙个数不同,

则有:

	FCC	HCP
四面体间隙	8 	12 
八面体间隙	4 	6 

公式 2.7 鲍林方法 (确定离子半径)

对于相同电子层的单价离子而言, 离子半径为:

$$R = \frac{C_n}{Z - \sigma}$$

式中, R 为单价离子的半径; C_n 是主量子数决定的一个常数; Z 是原子序数; σ 是屏蔽常数。 $Z - \sigma$ 称之为有效电荷。

对于不同电子层的多价离子而言，离子半径为：

$$R_w = R \cdot W^{-\frac{2}{n-1}}$$

式中， R 为这个离子处于单价离子时的半径， W 是离子的价数； n 是波恩指数。

公式 2.8 鲍林三规则（确定离子结构的经验规则）

鲍林第一规则：负离子配位多面体规则

在正离子周围形成一负离子配位多面体，正负离子之间的距离取决于离子半径之和，而配位数取决于正负离子半径之比。

鲍林第二规则：电价规则（valence rule）

每个正离子所给出的价电子数等于负离子得到的价电子数。设 S 为正负离子间的静电键强度，则有：

$$S = \frac{Z^+}{CN^+}; \quad \frac{Z^+}{CN^+} = \frac{Z^-}{CN^-}$$

其中 Z^+ 是价电子数， CN^+ 是阳离子配位数。

鲍林第三规则：配位多面体连接规则

配位多面体趋向于共顶连接，而不是共棱和共面连接。

鲍林第四规则^[了解]：不同种类正离子配位多面体间连接规则

在含有两种以上正离子的晶体中，电价高、配位数低的正离子配位多面体之间，趋向互不结合。

鲍林第五规则^[了解]：节约规则

在同一晶体中，同种正离子和负离子的结合方式趋于一致。

鲍林规则即为分析离子晶体结构的方法：

- (1) 确定阴离子的堆积方式，明确阴离子的位置（坐标）和四、八面体空隙的位置。
- (2) 根据 $\frac{r_+}{r_-}$ 的值确定阳离子的配位数。
- (3) 单位晶胞的分子数
- (4) 阳离子在四、八面体空隙中的填充情况。
- (5) 配位多面体之间的关系

公式 4.1 晶体平衡时的点缺陷密度

形成缺陷时，会使得晶体的结构发生变化，并且使得混乱程度增加，由：

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

可知，此时内能 U 增加，且熵 S 也增加。定义由点缺陷引起的晶体内能变化 ΔU ：

$$\Delta U = nu$$

这就是点缺陷形成能，其中 n 为点缺陷的数量， u 为平均点缺陷形成所需的能。

显然当 $\frac{\partial \Delta A}{\partial n} = 0$ 时，点缺陷的数量达到了平衡点，此时定义这种类型的点缺陷的平衡浓度公式如下：

$$C_{\text{某类型点缺陷浓度}} = \frac{n_{\text{某类型点缺陷数目}}}{n_{\text{晶体所有原子数目}}} = Ae^{\frac{-u}{kT}}$$

其中， A 是材料常数，通常 $A = 1$ ；

k 是玻尔兹曼常数，并且 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ （注： $eV = \frac{1\text{J}}{e}$ ， e 是元电荷）；

T 是晶体此时温度，并且是开尔文温度；

u 是这种类型点缺陷，形成一个所需要的平均能量。

公式 4.2 柏氏矢量的表示方法

柏氏矢量常写作：

$$\vec{b} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

对于立方晶体，因为基向量两两垂直且均为单位向量，由 $a = b = c$ 有：

$$\vec{b} = \frac{a}{n}[uvw]$$

其中 $[uvw]$ 是晶向指数，必须均为整数。

表示柏氏矢量的模，与一般的广义基向量空间下坐标向量一致，特别地，对于立方晶系有：

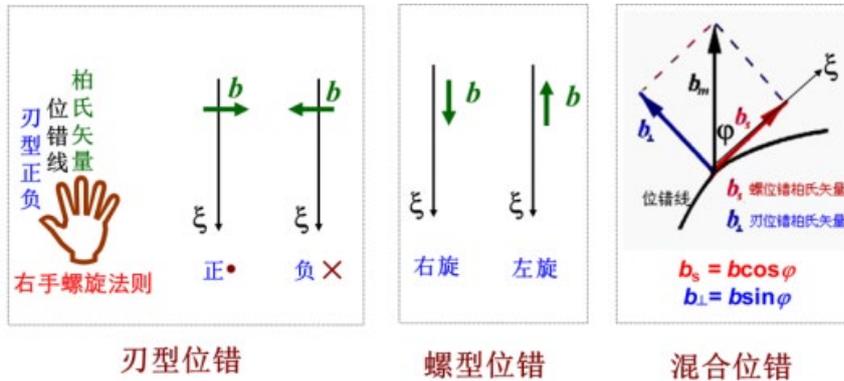
$$|\vec{b}| = \frac{a}{n}\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

公式 4.3 柏氏矢量判断位错类型的方法

位错的滑移特征：

类型	柏氏矢量	位错线运动方向	晶体滑移方向	切应力方向	滑移面个数
刃型	垂直于位错线				唯一
螺型	平行于位错线	垂直于位错线本身	与 \vec{b} 矢量方向一致	与 \vec{b} 矢量方向一致	多个
混合	与位错线有一定角度				[-]

公式 4.4 柏氏矢量的方向



公式 4.5 位错线的应变能

定义晶体中位错的数量用位错密度 ρ 表示，它的含义是单位晶体中所包含位错线总长度，即：

$$\rho = \frac{S}{V} \text{ (m/m}^3\text{)}$$

式中， V 为晶体的体积； S 为该晶体中位错线的总长度。

ρ 的单位是 m/m^3 ，也可以化简为 $1/\text{m}^2$ ，此时位错密度可以理解为穿越单位截面积的位错线的数目，也就是说：

$$\rho = \frac{n}{A} \text{ (1/m}^2\text{)}$$

式中， A 为截面积； n 为穿过面积 A 的位错线的数目。

定义某种材料的材料常数 G 、 b 、 ν ，则单位长度的位错的应变能 U 可以定义为：

$$U_E = \alpha G b^2 \text{ (J/m)}$$

式中， α 成为位错系数 ($0.5 \leq \alpha \leq 1$)，存在下面的要求：

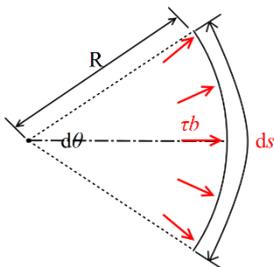
螺型位错	混合位错	刃型位错
$\alpha = \frac{1}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \cong 0.5$	$0.5 < \alpha < 1$	$\alpha = \frac{1}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0} \cong 1$

式中， r_0 为位错心部半径， r_1 可以看做位错在晶体中的影响范围
发现，位错能量与柏氏矢量大小的平方成正比，这说明伯氏矢量在位错应变能的影响中处于重要地位。

注：严重变形的金属中 $\alpha \cong 10^{11} \text{ m/cm}^3$ 。

G 是切变模量， ν 是泊松比， b 是柏氏矢量值

公式 4.6 保持位错线弯曲所需的切应力

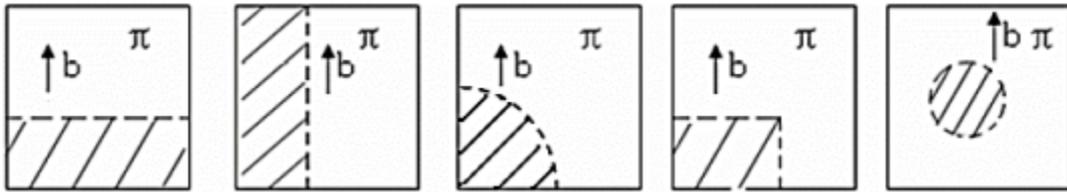


保持位错线弯曲所需的切应力和半径成反比，也就是说，曲线越弯，所需的力越大：

$$\tau = \frac{Gb}{2R}$$

公式 4.7 判断位错的简单情况

如图所示， π 为晶体中的滑移面，虚线为位错线，阴影部分为已滑移区。



(1) 试分析各图中的位错类型；

刃位错；螺位错；混合位错；混合位错；混合位错

(2) 标出位错线的运动方向；

位错线的运动始终垂直于位错线

(3) 在外加切应力作用下，当位错线扫过整个滑移面时，晶体会在什么方向上发生多大的塑性变形？

会发生大小为伯氏矢量的模，方向平行于伯氏矢量的塑性变形

公式 4.8 位错合成与分解的条件

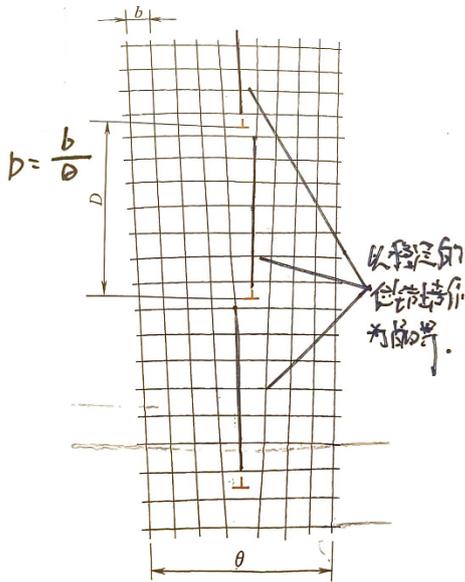
几何条件： $\sum \vec{b}_{前} = \sum \vec{b}_{后}$

即，在反应前后位错在三维分析的分矢量之和必须一致；

能量条件： $\sum |\vec{b}_{前}|^2 > \sum |\vec{b}_{后}|^2$

即，反应后的能量，要比反应前的能量低才能自然发生。

公式 4.9 中位错间距 D



其中 $b = |\vec{b}|$ ，也即是柏氏矢量的值：

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$$

当 θ 很小时，由 $\lim_{\theta \rightarrow 0} \sin \frac{\theta}{2} = \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\theta}{2}$ ，有：

$$D = \frac{b}{\theta}$$

公式 4.10 小角度晶界能

$$\gamma_G = \gamma_0 \theta \cdot (B - \ln \theta)$$

式中， $\gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$ 是材料常数，其中 G 是切变模量， ν 是泊松比；

B 是积分常数，取决于位错中心的错排能。

公式 4.10 大角度晶界能

大角度晶界能与材料的结合键的强弱有关，其 γ_G 与材料的弹性模量 E 有比较好的正相关关系，也就是弹性模量 E 越大，大角度晶界能 γ_G 越大：

	Sn	Au	Cu	Ni	Fe
大角度晶界能 / $J \cdot m^{-2}$	0.16	0.36	0.60	0.69	0.78
弹性模量 / GPa	40	77	115	193	196

公式 4.11 材料的表面能

材料的表面能 γ_S 大约是其晶能 γ_G 的 3 倍；与材料的弹性模量 E 以及柏氏矢量值 b 有关：

$$\gamma_S = 3\gamma_G$$

$$\gamma_S \cong 0.05Eb$$

γ_S 和不饱和键有关：不饱和键越多，材料表面能 γ_S 越大也就是说：

- ① 材料表面的原子排列致密度越大，越饱和， γ_S 越小；
- ② 材料表面的曲率半径 R 越大，越接近直线，越饱和， γ_S 越小。

公式 4.12 两相接触时的润湿与不润湿

设 α 相为多数相， β 相为少数相。 β 相会倾向于分布在特别是 α 相的三个晶界交汇的点，以降低总体的相界面能 $\gamma_{\alpha/\beta}$ 。记交汇点的接触角为 θ ， α 相的界面能 $\gamma_{\alpha/\alpha}$ ， α 、 β 相的相界面能 $\gamma_{\alpha/\beta}$ 存在如下关系：

$$\gamma_{\alpha/\alpha} = 2 \cdot \gamma_{\alpha/\beta} \cdot \cos \frac{\theta}{2}$$

当 $\theta = 0$ 时，沿着 α 相晶界分布此时的力学性能最不好，应当避免。

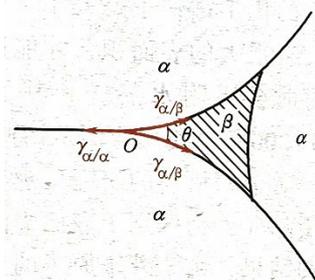


图 4-52 第二相处于三晶粒交会点时晶界能与相界面能的平衡

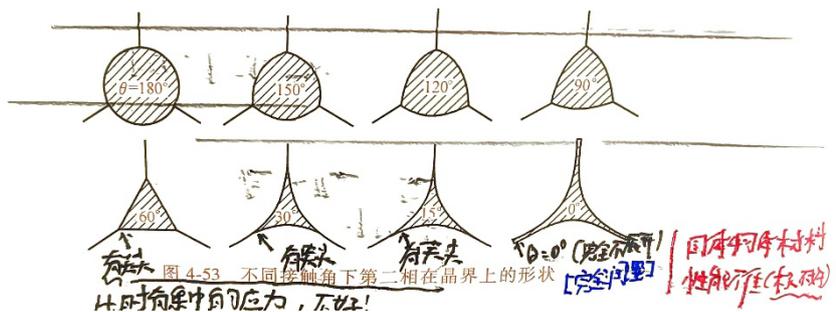


图 4-53 不同接触角下第二相在晶界上的形状
 此时有集中应力，不好！
 同种材料材料性能不佳

公式 4.13 弹性畸变能

当溶质原子溶解进入晶格之后所引起的弹性畸变能，若溶剂原子是半径为 r_A 的刚性小球，溶质原子是半径为 r_B 的刚性小球：

$$\varepsilon'(\text{弹性畸变能}) = 8\pi G r_B^3 \left(\frac{r_A - r_B}{r_A} \right)^2$$