

材料化学导论

CAILIAO
HUAXUE
DAOLUN

南强丛书

NANQIANGCHONGSHU

NANQIANGCHONGSHU

丁马太 编著

南强

厦门大学出版社

南强丛书 ●

材料化学导论

● 丁马太 编著



[闽]新登字 09 号

材料化学导论

丁马太 编著

*

厦门大学出版社出版发行
福建省新华书店经销
福建省沙县印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 10.5 印张 2 插页 261 千字
1995 年 1 月第 1 版 1995 年 1 月第 1 次印刷

印数:1—2000 册

ISBN 7-5615-0986-3/O·58

定价:8.20 元

序

材料科学是一门新兴的边沿学科,在国外的建立和发展也不过三四十年来,但它对于一个国家的现代化建设的战略重要性不言而喻。作为材料科学的一门主要分支,材料化学内容含有材料的组成、结构与性能,以及材料的制备化学等,涉及化学的各个二级学科。本书的大部分材料已作为厦门大学化学系材料化学专业主干课程和化学系各专业推荐选修课程之用,并已使用了六年,六年中不断有所更新。

本书章节安排合理,既强调循序渐进、拓宽基础,又不忽视与应用衔接的前景,全书取材新颖,行文流畅,使读者趣味盎然,是一部有特色的材料化学专业的好教材。

蔡启瑞

1994年7月17日

前 言

经国家教育委员会正式批准,厦门大学化学系于1985年着手组建“材料化学”专业,并于1987年夏季开始正式招生。

厦门大学向国家教委申报新办材料化学专业的时候,正值国家教委对于高等学校专业目录全面重新审定之际,众所周知,解放以来,我国高校本科专业的设置由于受到前苏联的影响,普遍存在分得过细、过窄的弊病。因此,这次专业目录的审定,有许多已经设置多年的专业面临的是被取消被合并的命运,但是,仅厦门大学一校试办的材料化学专业,却在审定中顺利地论证通过,成为得到正式确认的本科专业目录之一。由此可见,材料化学作为一门学科之于祖国建设,之于人类社会进步的重大意义,已为教育界、化学界同人所共识。

厦门大学材料化学专业强调其应用理科性质,即要求学生既要具备一般理科本科学士所应当具备的扎实理论基础和熟练实验技能,同时还要有强的应用意识,既要能够从事基础理论研究,更要能够从事应用基础或应用研究;初懂一些工科知识,与工科院校毕业的工程技术人员有合作共事、彼此切磋的共同语言,能为促进科技研究成果尽快地转化为生产力,为祖国的昌盛、人民的幸福作出贡献。

厦门大学材料化学专业强调培养通才,要求学生具有无机、有机、分析和物理化学理论基础外,还要比较广泛地了解有关金属材料、无机非金属材料 and 有机高聚物材料的基本理论和知识,以适应

当今科学技术和国民经济发展对于一位从事材料科学与工程工作的高级科技人才的要求。

本教材作为材料化学专业主干课程和化学专业推荐选修课程之用,已经使用6年,学生普遍感到满意。限于个人才学,谬误在所难免。愿在进一步实践中,教学互长,使之更趋完美,确实使同学或其他读者能够有所裨益。

谨以此书敬献给那些关心、支持厦门大学材料化学专业的创办和发展的同志们和朋友们,以表达我们对他们诚挚的敬意和谢意!

本书付诸正式出版前,承蒙厦门大学化学系年逾古稀的余乃梅教授逐章逐节、逐句逐字审阅,提出许多中肯宝贵意见,谨致诚挚谢意!

蜚声中外的化学大师蔡启瑞教授欣然命笔,为拙著作序,文字不多,却倾注老一辈长者的无限关怀与期待。时值这位“学如流水行云,德比松劲柏青”(唐敖庆教授贺寿题词)的“科技泰斗,学者楷模”(田昭武教授贺寿题词)八秩华诞,衷心祝福他松鹤延年,健康长寿!

本书有幸成为厦门大学首批入选“南强丛书(教材系列)”8本教材之一。值此,谨向厦门大学化学系的热忱推荐和厦门大学南强丛书编审委员会的特别厚爱表示衷心感谢!

作者

1994年夏于厦门大学

目 录

序

前言

第一章 绪论	(1)
1.1 材料的定义	(1)
1.2 材料在人类历史进程中的巨大作用	(2)
1.3 材料的分类.....	(14)
第二章 晶体学基础	(18)
2.1 点阵.....	(20)
2.2 点阵几何元素的表示.....	(26)
2.3 点群.....	(35)
2.4 空间群.....	(43)
第三章 金属材料	(45)
3.1 金属键.....	(45)
3.2 纯金属的晶体结构.....	(49)
3.3 实际金属的晶体结构.....	(57)
3.4 合金的结构.....	(60)
3.5 合金相结构与性能的关系.....	(69)
3.6 轻质金属材料.....	(71)
3.7 超塑性合金.....	(73)
3.8 形状记忆合金.....	(74)
3.9 减振合金.....	(75)

3.10	贮氢合金	(77)
3.11	超耐热合金	(78)
3.12	耐低温合金	(80)
3.13	硬质合金	(82)
3.14	非晶态金属材料	(83)
3.15	金属材料的腐蚀与防腐蚀	(90)
第四章	无机非金属材料	(94)
4.1	离子晶体与共价晶体	(94)
4.2	鲍林规则	(96)
4.3	无机单质材料	(100)
4.4	二元无机化合物材料	(105)
4.5	三元无机化合物材料	(117)
4.6	硅酸盐材料	(125)
4.7	非晶态无机非金属材料	(144)
4.8	无机非金属材料的化学制备	(153)
4.9	无机材料的热学性质	(169)
4.10	无机材料的电学性质	(176)
4.11	无机材料的磁学性质	(195)
4.12	无机材料的光学性质	(201)
第五章	高聚物材料	(214)
5.1	高聚物材料的结构特点	(214)
5.2	高分子链的结构	(216)
5.3	高聚物的聚集态结构	(242)
5.4	高分子的合成	(269)
5.5	高聚物的物理—机械性能	(282)
5.6	高聚物的加工成型	(291)
5.7	高聚物的应用	(293)
	主要参考书	(325)

第一章 绪 论

1.1 材料的定义

材料, material。

《Longman Dictionary》对 material 一词的解释为“anything from which something is or may be made”。而《Oxford Advanced Learner's English—Chinese Dictionary》的解释也大致一样,为“that of which sth. is or can be made or with which sth. is done”。与《辞海》一比较,就会明显地感到这两本英语词典的释义是欠清晰的,也是欠准确的。

《辞海》指出,原料是“经过人类劳动取得的劳动对象。如开采出来的矿砂是冶炼金属的原料,种植出来的小麦是制造面粉的原料。”它明确指出,“自然界天然存在的劳动对象不能称为原料,如采掘工业中就没有原料。”它进而阐明了原料与材料之间的联系和区别,指出,“在加工工业中,一般把来自采掘工业和农业的劳动对象称为‘原料’,把经过工业加工的原料(如钢材、水泥)称为‘材料’;二者合称为‘原材料’”。

如果我们接受《辞海》的这种解释,则似乎可以把材料定义为“经过工业加工而获得的劳动对象”。但是,笔者认为这样的定义和事实仍然有较大的出入。比如,我们都知道,烧碱是由食盐经过电解这样的工业加工过程而获得的,它同时又可成为许许多多其它

工业过程(如玻璃、肥皂、石油、纺织、造纸、净水、染料、制革、冶金等等)的劳动对象。根据上述定义,则烧碱是一种材料。然而,众所周知,烧碱通常是被看成一种原料,而不是一种材料。单化工产品,与此类相似的便多不胜举。这是与上述定义不相符合的一类情况。和上述定义不相符合的另一类情况,正好与此相反。某些物质,比如来自采掘工业的沙石、木材等,尽管它们并不是定义所要求的“经过工业加工而获得的”,但谁也不能否定它们是一种材料。当沙石、木材用于建筑时,人们习惯把它们归入所谓的建筑材料这一类中。

在英语中,词组“made of”和“made from”字面上的解释是一样的,都可译成“由……制成”或“由……构成”。但是,我们都清楚,它们在实际内涵上是有所差别的。前者指的是在制成或构成物品后,其物质的原质并没有发生变化的一类“制成”或“构成”;而后者则是指失去了原质的另一类“制成”或“构成”。受此启发,笔者倾向于认为,在给材料下定义时,还必须明确指出其在制成或构成物品之后“保持原质”的这样一个基本特征,以示其与原料的根本区别。

综合以上讨论,则材料应定义为“经过人类劳动获得的、在进一步加工过程仍然保持原质的劳动对象”。例如钢铁,人类经过炼钢这样的劳动获得了它,并把它作为机器制造工业的劳动对象,而钢铁在机器制造过程中保持原质不变。因此,此时钢铁是一种材料而不是一种原料。当然,这样的定义是否准确、完整,尚待进一步推敲。

抄写

1.2 材料在人类历史进程中的巨大作用

一、材料是人类赖以生活和生产的物质基础

俗语说得好,“巧妇难为无米之炊”。显然,如果没有各种各样

的材料作为物质基础,人类的一切生活活动和生产活动是很难开展的。试设想,离开木材、玻璃、水泥、钢铁、陶瓷、塑料、橡胶、棉、毛、麻和各种合成纤维,人类食、衣、住、行等生活问题的解决,所面临的前景会是怎样?同样,我们也不难设想,人类的农业劳动、手工业劳动、工业生产,又哪样能够离开与之相适应的各类材料?因此,有关这个问题,在这里并不必花太多的笔墨来加以论述。

二、材料是生产力发展的重要支柱

社会的发展,归根到底是生产力的发展,人类文明的进步。人类历史的进程十分清楚地表明,新型材料的不断发现、开发和应用,总是首先成为生产面貌变革、生产力发展的巨大推动力。

现以人类航空、航天事业的发展为例,来看材料的进步在其各个不同发展阶段所起的不可替代的作用。

1903年,美国莱特兄弟(Wilbur Wright和Orville Wright)发明了第一架飞机。限于当时的条件,他们所能采用的材料仅仅是木材和帆布,飞机的航速只有16km/h。只是1911年轻质铝合金的研制成功,才使得金属结构的飞机有了制造的可能,也才使得飞机真正具备了实用价值。第一次世界大战期间(1914~1918年)飞机显示其特有的作用。而1939年可耐受700℃高温的镍合金在英国问世,使得飞机发动机的工作温度得以提高,于是螺旋桨式取代了活塞式,航速一下子提高到755km/h,是36年前第一架飞机航速的47倍多。二十世纪四十年代中期喷气式飞机的投入使用,则是得助于可耐受800℃以上的种种高温合金的陆续问世。动力加大了,矛盾又转化到机体材料方面。由于飞机主体结构材料尚没有新型的可以替代铝合金,其时高速飞行的发展受到了严重的限制。

航空史上有所谓的“音障”和“热障”之说。音障是指妨碍飞机航速超越音速的障碍。二十世纪四十年代后期,飞机可达到接近音速(0℃下音速为331.36m/s。温度每增或减1℃,音速随之增或减

0.6m/s。因此在飞机飞行的低温层,音速约为1,000km/h)的速度,但由于机翼或机体其它部位上部局部区域会出现的激波与附面层相互作用,结果使得物面气流分离,造成升力下降而阻力急增,飞机的安定性劣化,甚至可能导致操作失灵。这道障碍后来是由于采用大推力的动力装置并改进飞机外形(如采用尖前缘的薄翼型、后掠翼等)而得以克服的。而这些技术措施的实施是以材料的进步为物质基础的,尤其是耐高温材料的进步,大推力的动力才有可能获得。热障则是指由于气动加热而使航速的提高受到的障碍。飞机在空中的运动速度与该高度远前方未受扰动空气中的音速之比值称为马赫数 M (Mach number),这是一个无量纲的数。 $M < 1$,航速低于音速,称亚音速; $M > 1$,航速高于音速,称超音速。据计算,在11km高空飞行时,当 $M=2$ 时,飞行体表面气流温度达 90°C 以上;当 $M=3$ 时,可达 270°C 以上;而当 $M=10$ 时,则进一步提高到 $3,600^{\circ}\text{C}$ 以上。高温的产生是气动加热,即气流压缩和附面层内空气与飞行体表面之间摩擦的结果。高温气流将使飞机金属蒙皮温度增高、强度下降,甚至熔化烧毁而危及机内乘员和设备。可承受 550°C 高温的轻质钛合金和其它耐热轻质合金的出现,以及可在金属蒙皮下加垫或在蒙皮上喷涂的隔热材料,可通入结构内部致冷的散热材料等一系列配套材料的相继出现,才给飞机或其它飞行器克服热障、实现高速飞行的理想变为现实。航天飞机外表温度高达 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上,导弹弹头和各种飞行器高速再入大气层时,其表面温度高达 $5,000\sim 10,000^{\circ}\text{C}$ 。为适应航天工作条件的需要,所谓航天用高聚物(polymers for astronautics),即耐高温、耐腐蚀和高强度的合成高分子材料得到迅速发展。主要有以下几种:

烧蚀材料(ablative materials) 烧蚀材料一般多采用耐高温的增强塑料。由烧蚀材料构成的防护层在高温下借着本身的熔化、升华或分解而消耗大量热量,而其本身具有的高绝热性能又可以

有效地阻止外部灼热层的热量向结构内部传导,从而成为洲际导弹、重返大气层的星际飞船克服高温热障问题必不可少的一种防热材料。

结构材料(structural materials) 为了减轻航天飞行器重量而采用碳纤维增强复合材料作为其一部分主承力结构材料。如固体火箭发动机壳体采用缠绕的玻璃纤维—环氧树脂或芳纶纤维(Kevlar—49)—环氧树脂复合材料。碳—环氧复合材料除有高的比强度、比刚度外,还有突出的尺寸稳定性,则可广泛用于人造卫星的本体结构、仪器设备支承桁架、天线反射器结构,太阳电池基板、伸出杆和高压容器等各部位,远程或洲际导弹的级间段、过渡段、仪器舱和稳定裙也已经试验采用这种材料。以碳—环氧复合材料代替轻金属材料,一般可减轻约1/3的重量。

固体推进剂材料(solid propellants) 是固体火箭发动机的动力源用材料,在导弹和航天技术发展中起着重要的作用。通常可分为双基推进剂、复合推进剂和改性双基推进剂三类。双基推进剂是硝酸纤维素与硝化甘油组成的均质混合物。复合推进剂是以高聚物为基体,混有氧化剂和金属燃料等组分的多相混合物。在双基推进剂中加入氧化剂和金属燃料,则组成改性双基推进剂。双基推进剂的实际比冲仅为200~220s,密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$,采用自由装填式装药,适用于常规武器。复合固体推进剂实用比冲可达245~250s,密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$,有良好的力学性能,采用壳体粘结式装药,在导弹和宇航火箭发动机中广泛应用。它既是固体发动机的燃料,又起到结构材料的一部分作用。所选用的聚合物种类及其性能对推进剂的性能有很大影响。1944年美国首先研究成功沥青—过氯酸钾复合推进剂以来,以各种聚合物为基体的推进剂得到不断发展,先后研究成功的有聚硫橡胶型、聚氯乙烯型、聚氨酯型、聚丁二烯型等复合推进剂。目前,以端羟基聚丁二烯推进剂的性能最佳,并获得广泛应用。

密封材料(sealants) 根据密封的介质和工作条件的不同,所选用的密封材料也不同。如战略导弹用于贮存推进剂中发烟硝酸、四氧化二氮等氧化剂系统的密封材料,一般使用聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、氟塑料-46、羧基亚硝氟橡胶、全氟聚醚橡胶等;而混肼、偏二甲基肼等燃料系统一般使用丁基橡胶、乙丙橡胶;油类介质的密封材料一般使用氯丁橡胶和丁腈橡胶;泵轴的密封材料一般使用石墨增强聚四氟乙烯;卫星或飞船上所使用的密封材料多选用各种硅橡胶(如苯基乙烯基硅橡胶)。

吸振材料(vibration absorption materials) 由粘弹性高分子材料制成,用以抑制导弹、卫星等飞行器在工作过程中会产生的强烈的宽频带随机振动的放大,改善和控制振动环境。高聚物吸振材料是阻尼材料的一种,其吸振原理是利用其粘弹性中的粘性阻尼部分,把吸收的能量以热的形式散失。高聚物在动态应力作用下,形变由于粘性而滞后于应力,其间所呈现的相位差角 δ 的正切 $\text{tg}\delta$ 称为损耗角正切,它表示形变时损耗能量与储存能量之比,即表示粘弹材料阻抑机械振动能力的大小,或吸振能力的大小。在玻璃化温度区,高聚物具有最大的损耗角正切和吸振能力。不同结构的高聚物具有不同的玻璃化温度和吸振性能。高聚物的玻璃化温度并非一个定值,而与作用频率有关。因此应根据振动频率和使用温度的要求选择合适的高聚物作吸振材料。丙烯酸辛酯(或丙烯酸丁酯)-乙酸乙烯酯共聚物以及近年来发展的互穿网络聚合物常被采用,这是因为均聚高聚物的玻璃化转变区都较窄,一般只有 $10\sim 20\text{C}$,不能满足吸振的要求。通过高聚物的共混或接枝共聚合、嵌段共聚合以及互穿网络来调整高聚物之间的相容性、交联密度和分子形态等,可以增宽玻璃化转变区域,扩大使用温度和频率范围。

胶结材料(adhesives) 近年来,航天和航空技术发展了多种不同性能的胶粘剂,特别是连接承力构件的结构胶粘剂的发展尤

为迅速。主要的航天用胶粘剂有：(1)常温常压触变性胶粘剂，采用环氧树脂、邻苯二甲酸二丁酯和白炭黑；(2)中温固化结构胶粘剂，采用酚醛树脂、环氧树脂和玻璃粉；(3)电缆、导线或电子仪器的密封连接和灌注用胶粘剂，常用环氧树脂、环氧树脂—丁腈橡胶等。

涂层材料(coating materials) 在航天工业常用的涂料主要有：(1)耐高温绝缘涂层，以酚醛—环氧和钛酸乙酯改性环氧为代表；(2)耐高温漆，常用有机硅加铝粉或苯基有机硅树脂；(3)隔热涂层，一般用酚醛树脂、环氧树脂加石棉、云母、钛白粉、二氧化硅、氧化铁等各种填料；(4)防潮、防盐雾和防霉菌的三防涂层，一般采用高聚物的氯化物，如偏二氯乙烯—氯乙烯清漆或过氯乙烯—氯化橡胶磁漆；(5)辐射涂层，一般用硅橡胶加各种填料等；(6)防火涂层，有发泡型和非发泡型两种，前者以氯乙烯—偏二氯乙烯共聚物为基础，后者以氯化醇酸树脂或氯化橡胶和醇酸树脂混合物作为基础；(7)耐磨涂层，一般采用摩擦系数小的二硫化钼、聚四氟乙烯、石墨等为填料，以环氧树脂为胶粘剂。也有以聚四氟乙烯为基体，加入石墨、二硫化钼填料而制成。

其它 常以聚四氟乙烯塑料作烧蚀条件下的介电材料，聚酯薄膜镀金属铝作隔热材料、热辐射材料。酚醛树脂、聚氨酯、聚酰胺泡沫材料常用作绝热和复合结构的填充材料。

由此可见一斑，倘若不是材料作为其重要支柱，很难想像有今天这么发达的航空、航天事业。

航空、航天事业是这样地与材料的发展戚戚相关，其它各行各业未尝不是这样。因而，可以毫无夸张地说，离开材料这一重要支柱，便没有现今如此高度发达的科学技术，也就没有今天这样高度发达的生产力。

三、材料是划分人类社会不同历史时期的重要依据

五十年代，我国史学界在如何划分中国的奴隶社会和封建社

会这么两大历史时期的转折点的问题上，曾有过一场学术上的争鸣，各方意见相持不下。最后，是以铁器的开始使用作为这两个历史时期的分水岭这样一个共识结束了这场旷日持久的争论的。也就是说，我国的封建社会是始于春秋、即周平王元年(公元前 770 年)至周敬王 44 年(公元前 476 年)这个历史时期。一种材料之所以被公认来作为划分人类社会不同历史时期的依据，乃在于它的出现和应用总是伴随着生产力的新飞跃，人类文明的新发展，从而推动人类社会的重要变革。当然，社会变革的结果反过来又会进一步解放生产力，促进材料的进步。

事实上，材料一直是史学界用以划分不同历史时期的重要依据。石头是人类使用的第一种材料，人类历史的最早时期因之被命名为“石器时代”。这个时代又可进一步划分为旧、中、新三个不同的历史时期。旧石器时期(2~3 百万年前到约 1 万年前)人类使用比较粗糙打制的石器，过着采集和渔猎生活，从原始群体过渡到母系氏族社会。中石器时期(约 1 万年前到 7~8 千年前)虽仍以打制石器为主，但局部磨光的石器、弓箭的出现使生产效率有所提高。新石器时期(7~8 千年前到约 6 千年前)由于掌握了火的制取和使用，人类制备了第一种人造材料——陶。恩格斯对此给予高度评价，认为陶器的出现是人类从蒙昧转为野蛮时代的标志。1962 年，江西万年县出土残陶片九十多件，据考其制作年代距今约 1 万年，使得这一时期向前推进了几千年。

如果说工具的使用使人与猿产生了根本区别的话，那么，在某种意义上可以说，人类是始于对石头这种材料的获得和使用的。陶的出现则标志着人类社会质的飞跃。较好磨制的石器使得农业、畜牧业和纺织业应运而生，人类开始了定居生活。

铜成为第二个人类历史时代的标志。“铜器时代”(6 千年前至 2,500 年前)含红铜和青铜两个时期。铜是地壳中含量居第 22 位的元素，它除了以氧化矿、硫化矿的形式存在外，还以自然铜的形

式存在。红铜即自然铜，但其质软，不适于制作工具，故即便红铜时期，石器仍占绝对优势，因而这一时期又称“铜石并用时期”或“金石并用时期”。一般所说的铜器时代多指青铜时期。青铜系铜锡合金，其熔点比红铜低，便于铸造；而其硬度又比红铜高，提高了其实用价值。红铜是人类制造出来的第二种人造材料。自然界的锡几乎都是以锡石 SnO_2 形式存在。人类这么早就开始使用锡，大概是由于它可以在高温下用炭还原锡石而制得的缘故。过去一般认为最早进入青铜时期的是美索不达米亚和埃及等地，始于公元前 3 千年。但 1957 年和 1959 年甘肃省武威县两次先后出土的 20 多件铜器表明，我国早在公元前 4 千年就早已进入这一时期。到了公元前 16 世纪由商汤灭夏而建立起来的商代，我国则已是高度发达的青铜时期。此时，奴隶制已经确立，农业、手工业相当发达，并且有了文字。因此，是铜合金的制造与使用，使人类社会由原始社会走进奴隶社会。

作为标志人类历史时代的第三种材料是铁。“铁器时代”始于 2 千 5 百年前，又称为“铁器早期时代”，指的是各国进入有文字记载、有朝代名称的文明时代之前的那个历史时代。人类最早发现和使用的铁是陨铁，即一种含有钴、镍的铁。铁在地壳中的含量约 5%，居第 4 位。就金属元素而言，则仅次于铝，居第二位。由于铁的来源丰富，机械力学性能又好，因而人们一旦掌握了铁的冶炼和铁器的制作等技术之后，便终于排除了石器而使生产力得到大幅度的提高。以氧化物存在的赤铁矿 (Fe_2O_3)、褐铁矿 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、磁铁矿 (Fe_3O_4) 和以碳酸盐存在的菱铁矿 (FeCO_3) 都易于还原。上面已经说过，我国春秋时期由于铁器的普遍使用，土地所有制发生了由奴隶主的“井田制”向封建地主私有制的根本变化，从而完成了由奴隶社会到封建社会的历史转折。

当前，以电子信息工业领头的新兴产业正在迅速崛起，国际科技界、经济产业界议论纷纷，普遍认为第三次产业革命的浪潮正在