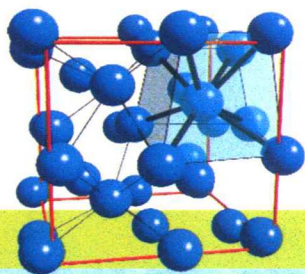


MATERIALS
CHEMISTRY

主 编 高延敏

副主编 郑传波 陈立庄



材料化学

MATERIALS CHEMISTRY

 江苏大学出版社
JIANGSU UNIVERSITY PRESS

MATERIALS CHEMISTRY

材料化学

主 编 高延敏

副主编 郑传波 陈立庄

 江苏大学出版社
JIANGSU UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

材料化学/高延敏主编. —镇江: 江苏大学出版社, 2012. 5

ISBN 978-7-81130-326-1

I. ①材… II. ①高… III. ①材料科学—应用化学
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 066525 号

材料化学

主 编/高延敏

责任编辑/张静文

出版发行/江苏大学出版社

地 址/江苏省镇江市梦溪园巷 30 号(邮编: 212003)

电 话/0511-84443089

传 真/0511-84446464

排 版/镇江文苑制版印刷有限责任公司

印 刷/句容市排印厂

经 销/江苏省新华书店

开 本/890 mm×1 240 mm 1/32

印 张/6.125

字 数/165 千字

版 次/2012 年 5 月第 1 版 2012 年 5 月第 1 次印刷

书 号/978-7-81130-326-1

定 价/21.00 元

如有印装质量问题请与本社发行部联系(电话: 0511-84440882)

序

当这本书呈现在读者面前时,心里还是惴惴不安的。其原因在于材料化学的丰富性与挑战性。材料化学几乎横跨了高分子材料、金属材料、无机非金属材料、复合材料、纳米材料诸多领域。理解、描述这些分属不同领域的材料,凝练如此丰富的知识,无疑需要作者的能力、知识、坚韧和耐心,但我们总是觉得在这些方面的准备不足。只是在我们的职业生涯中,有幸接触了化学、高分子材料、金属材料、无机材料、复合材料,有幸从事与材料化学相关的教学与科研工作,才有了一些勇气,尝试将分属不同领域的共同的材料化学与材料物理化学问题总结出来,与大家分享。

近年来有不少材料化学的专著和教材出版,其作者由于来自不同的研究领域,对金属材料、高分子材料、陶瓷材料,以及有机-无机杂化材料、纳米材料各有所偏爱与取舍,有的涉及高分子内容多些,有的涉及金属内容多些,有的涉及纳米材料多些。我们认为,从材料实际应用出发,任何材料都涉及了材料制备、材料改性、材料失效这3个基本问题,而制备、改性、失效都与材料结构有密切关系。基于上述认识,本书基本内容将按照下面的要点编写:

- (1) 材料结构与性能;
- (2) 材料制备;
- (3) 材料改性;

(4) 材料使用寿命与失效。

上述的 4 个要点内容都比较多,任何一个专题都可以独立出书,本书无意面面俱到,只想为读者提供基本的框架,并了解材料化学基本思想,在实际使用材料中能有所帮助。

获得新材料是材料化学的首要问题,获得新材料的途径有两个:一个是探索各种新方法制备新材料,这多见于基础研究;另一个就是利用已有的材料,进行改性获得新材料,这多见于工业部门,它是一种比较经济的方法,应该引起重视。无论是基础研究,还是工业应用,都不能回避一个基本问题,这就是材料的性质与结构的关系,这种关联有的已经有了清晰的认识,有的还不是很清楚,还有待深入研究,它是材料设计与合成的基础,因此对性能与结构的关系,应该予以高度的重视。

材料改性,简单地说,就是在基体物质中,加入新的组元。例如, $A+B$ 组元组合可以按照不同的比例组合成系列材料,分别形成:

(1) $A-B$ 混合物(多相物质制备复合材料),混合物复合材料保留了 A 与 B 材料的属性;

(2) $A-B$ 固溶体(形成合金,是材料改性),固溶体(合金)性能介于 A 与 B 之间;

(3) A_nB_m 化合物(制备新材料,为化学过程), A_nB_m 性能与 A 和 B 完全不同。

在任何尺度的组元内,金属材料、陶瓷材料、高分子材料、复合材料都涉及了材料设计、材料制备、材料改性、材料失效的物理化学与化学过程。在这些过程中,关注的核心是材料结构与材料性能的关系。不仅设计材料需要对材料结构与性能之间的关系有很好的理解,就是在新材料制备、材料改性方面也要有性能与结构的观念。材料结构一般是指原子与晶体结构、相结构和材料的显微结构。获得所希望的某种属性材料需要从 3 个方面设计、制备以及改性。目前,人们对金属与陶瓷材料的显微结构已有了比较深

刻认识,并通过热处理方式,获得了不同的显微结构和不同的材料性能;高分子材料的研究与应用,还与传统材料无法相比,应予以加强。

当完成此书的时候,我不会忘记带领我走进材料科学学科的导师们,他们是中国科学院金属研究所的吴维弢先生、陈家坚先生,还有曾经总是诲人不倦而又温文尔雅的已故的周本廉院士,是他们不懈教诲使我对材料科学有所感悟;要感谢复旦大学李劲老师,他在中科院金属所时殷切的教诲让我度过了一段难忘的时光;也要感谢胜利油田博士后工作站,那里宽松的学术氛围和产业应用环境,使我难以忘却。同时,我要感谢江苏科技大学研究生部给予的出版资金方面的支持,感谢江苏省研究生创新基金的支持,还要感谢我的合作者陈立庄博士、郑传波博士,是他们不懈努力使得本书的出版得以尽早实现。

我要感谢家人的理解与支持,她们给予我的鼓励,特别是我读初中的女儿高一丹殷切的盼望,都是我动力的源泉。也要特别鸣谢江苏大学出版社的汪再非老师,他的鼓励让我有了勇气把工作做下去。如果本书的写作尝试对读者有所裨益,我们将十分欣慰,也恳请读者对书中的不足和错误给予指正。

高延敏

2011年6月



目 录

绪 论 /001

第 1 章 材料的结构和性能 /015

- 1.1 晶体结构 /016
- 1.2 结构和化学成分 /017
- 1.3 配位数和配位多面体 /018
- 1.4 同型性和多型性 /020
- 1.5 配位场理论 /022
- 1.6 配位场稳定化能 /028
- 1.7 过渡金属的配位多面体 /030
- 1.8 混合价化合物和功能材料 /031
- 1.9 材料的性能 /037
- 1.10 结构和性能 /044
- 1.11 功能材料 /045

第 2 章 材料的制备 /055

- 2.1 晶体生长技术 /056
- 2.2 气相沉积法 /063
- 2.3 溶胶-凝胶法 /081



- 2.4 液相沉淀法 /087
- 2.5 固相反应 /088
- 2.6 插层法和反插层法 /094
- 2.7 自蔓延高温合成法 /096
- 2.8 非晶材料的制备 /104

第 3 章 材料的改性 /108

- 3.1 金属的合金化 /108
- 3.2 接枝共聚概述 /125
- 3.3 聚合物共混改性 /131

第 4 章 材料的失效 /157

- 4.1 金属材料的腐蚀 /157
- 4.2 聚合物的降解老化 /180



绪 论

材料的性能是由材料的成分与结构决定的。材料结构与晶胞有密切的关系,在晶胞内原子的分布与对称性、熵有关,而原子之间的键合与焓有关。把这些晶胞连接起来,进行取向,还会存在界面,这都与材料物理化学有关。显然,材料化学理论不仅在化学反应时需要物理化学,即使在材料微观结构与显微结构中都离不开物理化学的身影,因此,材料化学理应加入物理化学的概念。

材料化学是研究材料物理化学过程与材料化学过程的科学。具体内容包括固体化学,相平衡与亚稳态,相变、晶体结构与缺陷,材料合成等。随着科学技术的发展,人们已经能用深层次的原子和分子结构的知识代替尝试法来进行新颖的材料设计。在众多的材料研究中人们已经达成共识,材料的结构决定了材料的性能,改变材料的结构,材料的性能也会随之发生改变,认识材料结构与性能的关系是材料研究的关键。材料的结构包括:原子和晶体结构、相结构、显微组织结构、电子结构。而且,这些结构也相互关联,例如,原子排列发生变化必然引起相结构改变,同时也会影响电子能带结构改变;电子排布发生变化,也会带来晶体的对称性变换,引起晶体外观的显微组织的变化。显然构建不同层次材料结构与材料性能关系,对材料设计会产生积极的影响。

某种材料物理属性与材料的结构相关联,因此从材料设计的



角度看,首先要考虑材料的物理性能,分析具备这种物理性能的材料结构,研究制备出具有这种结构的材料的方法与途径;其次,从实际应用出发,还要考虑具有这种结构的材料使用寿命(即腐蚀与老化问题);最后要考虑是否有更经济的办法,如果仅仅通过改变原子的排列方式、晶体对称性、相结构、显微组织结构,就能获得所希望的材料,从应用的角度看,尽管这种方法在科学上创新性略显不足,但显然更加经济和有效。

1. 组元与材料化学

在近代科学发展中,精细的分析与表征技术能够帮助人们了解材料的本质与结构,这无疑能节约大量的时间与精力。但要通过材料设计而获得(制备或对已有的材料改性)具有某种属性的材料,这无疑需要了解材料结构与功能之间的联系。将金属材料、非金属材料、高分子材料等横跨诸多领域的材料组织在同一个主题下,这不仅涉及了广泛的知识背景,还需要用某种思想,将这些丰富而杂乱的材料归纳起来。理解这些材料的共同点,并将这种理解描述出来,那么采用什么统一思想来理解材料就成了成败的关键。

首先,在这方面“组元”是一个非常有用的概念。所谓的“组元”就是通过“混合”而成的物质的构成要素。不过组元并不一定是元素,例如水和乙醇的组元是 H_2O 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,而不是 H , O , C 。人们为了获得材料某种属性,有意识地将组元 A 与 B 合并到一起,从而得到一种新的材料属性,这种尝试在很早以前就开始了。一些最早和最熟悉的有机-无机的混合物出现在油漆和复合材料工业,人们将无机组元(金属颗粒、陶瓷颗粒、纤维)分散到有机组元(溶剂、聚合物、表面活性剂)中来获得或提高材料的性能。

其次是理解组元的尺度性与层次性。例如,随着人们认识的深入,对其中相互作用的粒子研究的尺寸逐渐变小,对粒子界面对材料性能影响的认识逐渐深入。当相互作用的组元粒子处于显微

组织时,就是材料显微尺度;当材料粒子处于团簇、一些分子聚集到纳米尺度时,就是化学尺度的纳米材料;当组元进一步缩小,原子或分子就成为组成物质的最基本的单元。原子是化学反应的最小的单位,但是并非原子之间的组合也存在一定的范式,很多材料都是不同的“组元”溶合或混合在一起开发出来的。将“组元”组合在一起混合而制成的材料,在原子尺度的范围大致可以分为 3 个类别,如图 0-1 所示。

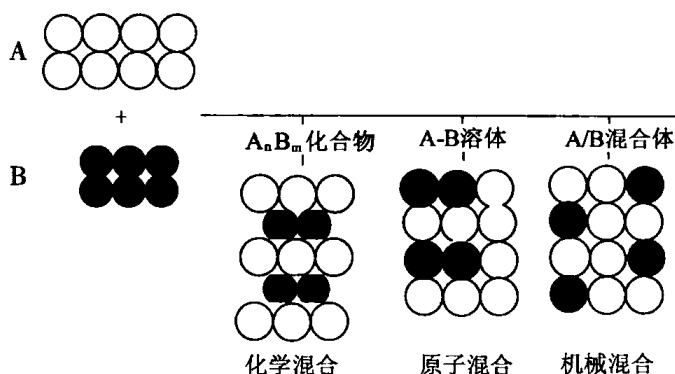


图 0-1 不同物质混合的基本范式

化合物是原子或分子按照特定的整数比,并以化学键方式结合而成的物质,例如 NaCl , SiC 。金属元素组合起来的化合物叫金属间化合物,如 Au_2Cu 。近年来出现很多有特性质质的品种,不过,也经常出现构成原子比例不为整数的情况,例如具有 CsCl 结构的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0.3\sim0.6$) 就是一个代表性的实例。这种情况是制备新材料的基础理论。很多新物质都是不同组元之间的化学结合而形成的。

溶体是原子或分子近乎均匀地混合在一起形成的物质,溶体是液态时称为溶液,是固态时称为固溶体。它是金属组元、陶瓷以及高分子合金化改性的基础。它的基本理论依据是物理化学过程的热力学 ($\Delta G_{\text{TP}} \leq 0$) 以及相的有关理论。

混合体是原子或分子的集团(相)机械混合在一起而成的物

质。液相中分散着另一种液相粒子的乳化液叫做液/液混合体；液相中分散着另一种固相粒子的胶质液体被称为固/液混合体；晶体中分散着另一种晶体粒子的合金被称为固/固混合体。

在研究上述 3 种组元的组合过程中,显然需要在理论上明确什么样的组元之间相互作用能够形成化合物、固溶体或混合体。材料的性质与材料的化学成分有关,而在化学式一定的情况下,还与晶体结构有关(见图 0-2)。换句话说,改变化学成分、晶体结构、相结构或显微结构就会改变材料性能。从材料性能考虑,设计材料就是弄清材料性质与材料结构之间的关系,这样就可以避免大量的尝试性实验。

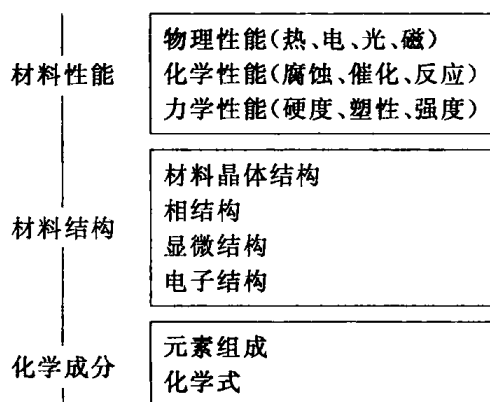


图 0-2 影响材料的基本因素

最后,还要注意组元的组合性,将 A/B 组元按照一定的比例变化混合,对形成的组合材料进行筛选,就有可能获得理想的材料。

2. 原子与晶体

人们认识到物质是由原子组成的想法可以追溯到 2 000 年以前,这种认识经历漫长的时间。人们逐渐发现,晶体材料是由具有



周期性重复单元排布的晶胞组成的,在晶胞中分布着一定数量的原子、离子或分子,其分布不是任意的,而是遵循能量最低的原理进行排布,并与原子之间的化学键有密切的关系(见图 0-3),当原子在晶体分布的模型排布不同,或在某个位置缺少原子排布时,都会影响材料的性质。

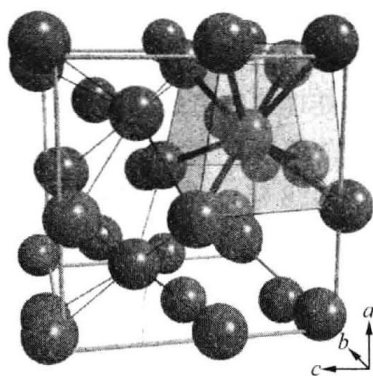


图 0-3 原子在晶体中分布的模型

在 1818 年前后,人们发现一些物质是由同样元素组成的,然而原子在晶体中的排布不一样时,物理性质也不一样,人们把这种现象叫同素异形。例如金刚石、石墨、碳纳米管、 C_{60} ,这些物质均由碳元素组成,可是在结构上却存在巨大的差异,在物理性质上也存在极大的差异,他们的晶体结构如图 0-4 所示。

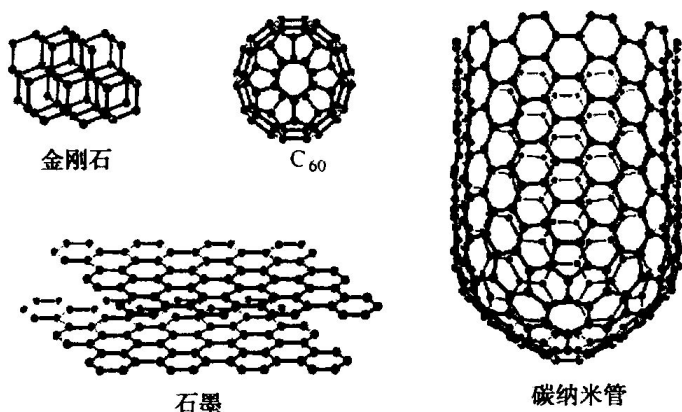


图 0-4 碳的同素异形体结构

人们第一次认识到,可以通过改变原子在晶体中的排布来改变物质的性质,以获得新物质。物质固相的晶体结构可以随温度而改变。或者换一句话说,具有相同化学式的物质,可以具有多种



晶体结构,进一步说,在晶体中,虽然化学式相同,但这些原子在每种晶体中的排列方式、分布可以是不同的。如果改变晶体的结构,如热处理或制造缺陷,就可以改变材料的性质。这里有两个比较典型的例子,一个是超导材料,另一个是马氏体相变。

1988 年朱经武和吴茂昆发现混合氧化物“一、二、三”化合物 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $x \leq 0.1$) 在 95 K 显示超导性。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 属于有“缺陷”的钙钛矿型的结构,钙钛矿结构中 Ca 的位置被 Cu 所占据,而 Ti 的位置换成了 Ba 和 Y,结构中一些 O 原子从本应出现的位置上消失(见图 0-5)。

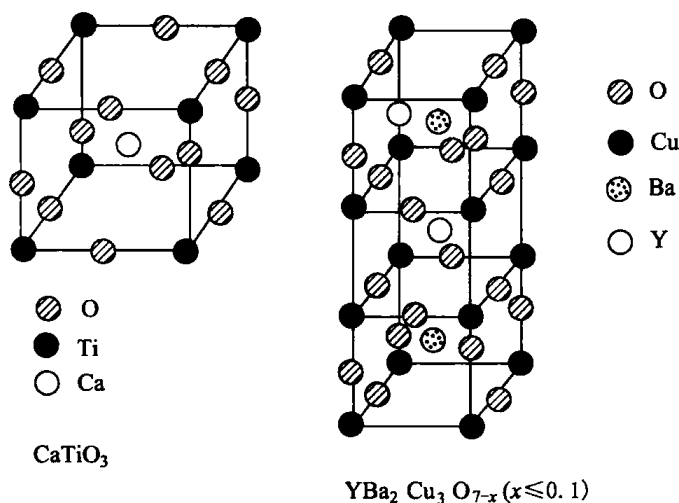


图 0-5 超导材料与钙钛矿型结构比较

正是这种“缺陷”结构使其具有超导性。其直接的证据来自 X 射线直接的测量,这些微粒在晶胞中的不同分布以及在排布过程中存在的缺陷极大地影响了材料的性能。

某些金属也有同素异形的现象,特别是铁的同素异形已经被研究了几个世纪,并被证明这种同素异形是钢得以淬火硬化的关键。碳钢由高温下的奥氏体淬火而转变为马氏体获得硬化。高温下奥氏体为立方结构,当进行淬火时,奥氏体的立方体结构及原子

排列的对称性发生变化,变成四面体结构(见图 0-6),使材料硬化。

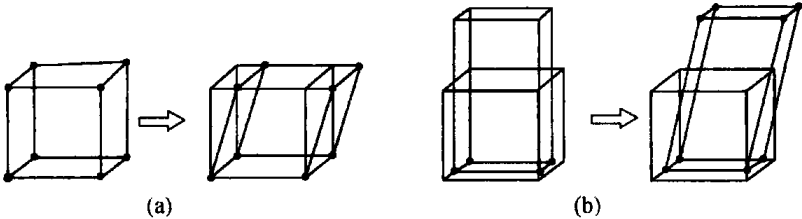


图 0-6 马氏体晶体原子排列的对称性变化示意图

3. 材料的微观组织

我们日常的生活是一个宏观的世界,在宏观世界与构成物质的基本要素——原子与分子的世界之间,还存在微观组织的世界,如图 0-7 所示。材料微观组织是材料化学研究的重要内容。起初化学家与分子打交道,只是注重个别原子或分子的化学性能,很少考虑分子之间的相互作用以及作用的方式。然而,随着对凝聚态物质关注程度的提高,法国化学家 Lehn 等科学先驱者提出了超分子化学的概念,即分子之间可以通过相互作用,自组装成很大的单元(即凝聚态)。

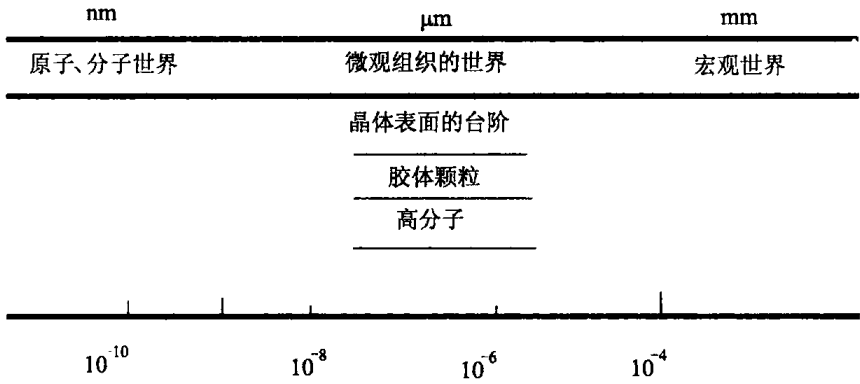


图 0-7 微观组织的世界



从近期研究的发展趋势看,目前正在形成两种界限分明的自组装理论。一种思想是讲究“自”,完全依赖微粒间固有的相互作用;另一种自装过程依赖某种形式的“模板”,即在基体表面预先形成某种底模并引导后续分子或微粒沉积,这是在温和条件下控制晶体生长形貌和形状的基础。

在晶体中,原子按照一定的方式作用,将原子分布在一定的空间内组成晶胞,晶胞按照一定的方式作用形成晶体。当组元混合在一起时,我们会思考在什么比例范围会形成固溶体,在什么比例的范围内会形成化合物,又在什么比例的范围内形成混合物。我们将物理性质与化学性质完全相同的物质称为相,而相是由不同形态、大小、数量和分布的相组成的综合体,如单相、两相、多相。材料的显微组织一般是指应用显微镜才能看到的部分,包括晶界、位错、晶体的台阶、晶体的取向等。当材料的显微组织改变了,材料的性能也发生相应的变化。当晶体结构中原子排列顺序发生变化时,会导致相变,其推动力来自新相与母相的自由能差,而其相变的阻力来自界面能和应变能。

界面能来自相界面,主要包括:① 弹性应变能:随错配度变化;② 错配度 $\delta = \Delta a/a$ 。错配度有 3 种情形: $\delta < 0.05$,完全共格; $\delta = 0.05 \sim 0.25$,半共格; $\delta > 0.25$,非共格。

低指数、原子密度大、匹配较好的晶面相互平行,当固态相变时,新相往往在母相的一定晶面上开始形成,这个晶面称为惯习面。应变能按照由小到大的顺序是:盘状最小,其次是针状,球形最大。

成核主要在母相的晶界、层错、位错等晶体缺陷处形成。形核功 ΔG 主要由下式决定:

$$\Delta G = V\Delta G_v + A\sigma + \epsilon_v,$$

其中, ΔG_v 为成核能, A 为表面积, σ 为表面张力, ϵ_v 是应变能。成核能 ΔG_v 是母相与新相动力差,是驱动力;而表面能 $A\sigma$ 以及应变能 ϵ_v 是发生这个过程的阻力。当温度低于转变温度, ΔG_v 为负值,

只有 $|V\Delta G_v| > A\sigma + \epsilon_v$, $\Delta G < 0$ 时,形核才成为可能,而这些不同变化会导致显微组织的变化与不同。

对于材料的显微组织结构,我们以近年来发展迅猛的纳米材料为例加以说明。纳米微粒一般为球形或类球形,往往呈现多面体或截角多面体,表面存在原子台阶,其他的形貌与不同合成方法及其晶体结构有关。图 0-8 为两种纳米材料的显微结构。

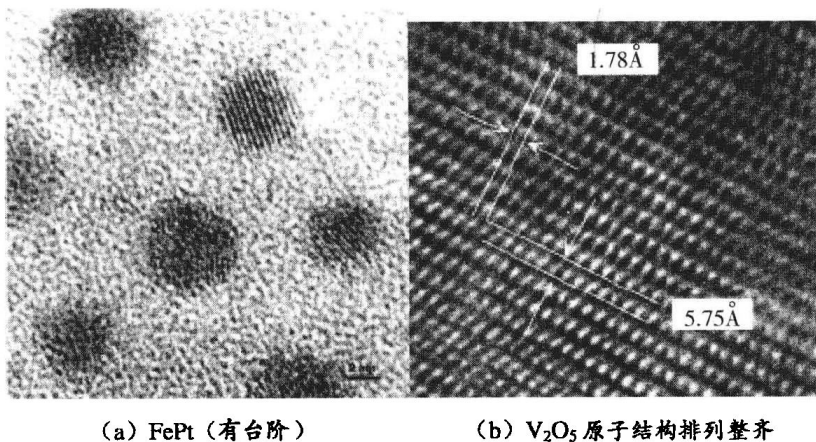


图 0-8 两种纳米材料的显微结构

高分子化合物(如 PMMA)与金属、无机物不同,高分子大多数是无定形的,结晶度比较低,表面能最低(见图 0-9)。

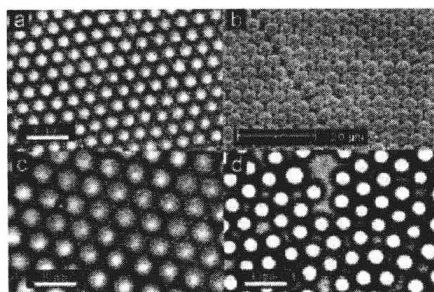


图 0-9 PMMA 晶体相

纳米粒子的形状通常由生长动力学或表面能决定。所谓生长