

普通高等学校规划教材——材料类

材料科学基础

— CAILIAO KEXUE JICHU —

主编 王顺花 王彦平



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

普通高等学校规划教材——材料类

材料科学基础

主 编 王顺花 王彦平

西南交通大学出版社

内 容 简 介

本书主要针对金属材料，同时兼顾无机非金属材料，着重阐述材料科学的基础理论及其应用，内容包括绪论、原子结构与结合键、材料的原子排列、晶体缺陷、材料中的物质迁移、相图、材料的凝固、材料的形变和再结晶、固态相变等。

本书可作为材料类各专业教材，也可用作从事材料研究、生产和使用的科研人员和工程技术人员的参考书。

图书在版编目 (C I P) 数据

材料科学基础 / 王顺花, 王彦平主编. —成都:
西南交通大学出版社, 2011.1
普通高等学校规划教材. 材料类
ISBN 978-7-5643-0633-5

I. ①材… II. ①王… ②王… III. ①材料科学 - 高
等学校 - 教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 060083 号

普通高等学校规划教材——材料类

材料科学基础

主编 王顺花 王彦平

*

责任编辑 牛君

封面设计 墨创文化

西南交通大学出版社出版发行

(成都市二环路北一段 111 号 邮政编码：610031 发行部电话：028-87600564)

<http://press.swjtu.edu.cn>

四川森林印务有限责任公司印刷

*

成品尺寸：185 mm × 260 mm 印张：25.25

字数：661 千字

2011 年 1 月第 1 版 2011 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5643-0633-5

定价：43.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话：028-87600562

前　　言

“材料科学基础”是普通高等学校材料类专业本科生的一门重要的专业基础课。

根据教育部提出拓宽专业口径、按专业大类进行人才培养的基本思路和 1998 年教育部颁布的新专业目录，材料类专业的设置不再按传统设法分为金属材料、陶瓷材料和高分子材料。为适应专业调整和人才培养的需要，材料类专业的学生除了要熟悉金属材料外，还需要了解无机非金属材料、高分子材料以及复合材料的基础知识；除了了解结构材料外，还应了解功能材料。本书力求将金属材料、无机非金属材料紧密结合，全面阐述材料的结构与性能和应用之间的相互关系及其变化规律。目前金属材料的理论体系相对其他材料来说更为成熟和严密，其理论和研究方法也正向其他学科移植和渗透。因此，本书主体仍是金属材料，同时兼顾无机非金属材料。

本书的主要内容包含绪论、原子结构与结合键、材料的原子排列、晶体缺陷、材料中的物质迁移、相图、材料的凝固、材料的变形和再结晶、固态相变等 8 部分。以上内容都是材料科学的基本理论，它对于发展新材料、培养学生创新能力具有深远的意义。

本书可作为材料类各专业教材，也可用作从事材料研究、生产和使用的科研人员和工程技术人员的参考书。学习本课程之前，学生应学完高等数学、普通物理、物理化学、材料力学等课程，并初步具有材料生产和使用方面的实践知识。

本书共分 9 部分。其中第 1、2 章由王顺花编写，第 0、5、7 章由王彦平编写，第 3 章由王彦平和吴刊选合编，第 4 章由王顺花和李芳红合编，第 6 章由李芳红编写，第 8 章由强小虎编写。全书由王顺花、王彦平主编。

本书出版得到了兰州交通大学教材建设基金的资助。兰州交通大学教务处对本书的编写、出版给予了大力支持，在此表示衷心感谢。

由于编者能力和水平有限，书中难免有疏漏和不妥之处，诚恳希望读者批评指正。

编　者

2010 年 1 月

目 录

0 绪 论	1
0.1 材料的地位与作用	1
0.2 材料科学与工程的形成与内涵	1
0.3 材料的分类	3
1 原子结构与结合键	5
1.1 原子结构	5
1.2 结合键	9
习 题	16
2 材料的原子排列	17
2.1 晶体学基础	17
2.2 金属的晶体结构	33
2.3 典型的离子晶体结构	41
2.4 典型的共价晶体结构	50
2.5 非金属单质的晶体结构	51
2.6 固溶体的晶体结构	54
2.7 金属间化合物的晶体结构	62
2.8 硅酸盐的晶体结构	68
2.9 非晶态固体结构	76
2.10 准 晶	83
习 题	84
3 晶体缺陷	88
3.1 点缺陷	88
3.2 晶体中的线缺陷 —— 位错	92
3.3 晶体中的面缺陷	119
习 题	125

4 材料中的物质迁移	128
4.1 引言	128
4.2 扩散的表象理论	128
4.3 扩散的微观理论	141
4.4 扩散系数	146
4.5 置换固溶体中的扩散	153
4.6 扩散的热力学分析	155
4.7 反应扩散	157
4.8 离子晶体和共价晶体中的扩散	158
习题	160
5 相图	162
5.1 概述	162
5.2 单元系相图	165
5.3 二元系相图	167
5.4 铁-碳相图	186
5.5 相图的热力学基础	198
5.6 三元系相图	203
习题	218
6 材料的凝固	221
6.1 纯金属的凝固	221
6.2 单相固溶体合金的凝固	241
6.3 共晶合金的凝固	258
6.4 铸件组织的形成与控制	263
6.5 凝固缺陷	271
6.6 凝固技术	277
习题	283
7 材料的形变和再结晶	284
7.1 金属变形概述	284
7.2 弹性变形	285
7.3 单晶体的塑性变形	286
7.4 多晶体的塑性变形	295
7.5 合金塑性变形	297
7.6 金属冷加工后的组织与性能的变化	303
7.7 回复和再结晶	308

7.8 金属的热加工.....	325
习 题	329
8 固态相变	332
8.1 固态相变的特点.....	332
8.2 固态相变的分类.....	336
8.3 固态相变的形核.....	338
8.4 晶核的长大	341
8.5 成分保持不变的相变.....	345
8.6 过饱和固溶体的分解.....	349
8.7 共析转变	361
8.8 马氏体转变	366
8.9 贝氏体转变	385
习 题	393
参考文献	395

0 绪 论

0.1 材料的地位与作用

材料一般是指人们用于制造有特定功能的装置、仪器、仪表、器件、构件、组件以及机械或其他产品所需要的那些物质。

在人类历史发展的进程中，“材料”一直占有十分重要的地位。每一种重要材料的发现和广泛使用，都会使人类支配和改造自然的能力提高到一个新水平，给社会生产力和人类生活水平带来巨大的变化，把人类的物质文明和精神文明向前推进一步。历史学家曾用材料来划分时代，如石器时代、陶器时代、青铜器时代，铁器时代等。中国古代精湛的陶瓷材料和金属材料制造技术使古代中华民族持久立于世界先进民族之林，推动了整个世界文明的发展。以 China 一词为载体，中国作为陶瓷之国誉满世界，秦代的兵马俑，唐代的唐三彩，宋代的汝、定、钧、官、哥窑瓷，元代开始繁荣的有着“白如玉、薄如纸、明如镜、声如磬”之美誉的景德镇陶瓷，记录了中国久远的陶瓷发展历史。商周时代中国进入青铜器发展的鼎盛时期，技术水平处于世界前列；春秋时期，中国的冶铁技术得到了很大的发展，当时的人们已经懂得利用生铁退火制造韧性铸铁并且掌握了钢的冶炼技术，遥遥领先于世界其他地区。这些技术推动了整个世界文明的发展，同时也促进了文化的发展，百炼成钢、削铁如泥等朗朗上口的成语以其丰富的技术和文化内涵流传至今。

材料不仅是人类进化的标志，而且是社会现代化的物质基础与先导。金属材料、陶瓷材料、高分子材料、复合材料的发展，为现代社会的发展奠定了基础。以半导体材料为核心的计算机制造技术、以光导纤维为基础的光纤通讯技术、以超导材料为基础的磁悬浮技术以及以耐热轻质材料为结构材料的航空航天技术等，构成了现代科学技术的基础。

材料、能源与信息被称为现代文明的三大支柱。材料的发展反映着一个国家的科学技术与工业水平，它关系到国家的综合国力与安全，因此世界各国无不把材料放在重要地位。例如，2000 年 1 月美国提出“国家纳米技术计划”，把纳米材料作为一个重点发展领域；1978 年我国科学技术大会将材料科学技术列为 8 个新兴的综合性科学技术领域之一，此后各个五年计划中，国家自然科学基金、863 计划、973 项目都将材料作为重点资助领域。对材料发展的长期重视使我国的新材料研究在某些方面达到了世界先进水平。

0.2 材料科学与工程的形成与内涵

0.2.1 材料科学与工程的形成

“材料科学”的明确提出可追溯到 20 世纪 50 年代末。材料科学的形成是科学技术发展的结果。

首先，基础学科发展奠定了材料科学的基础。量子力学、固体物理、无机化学、有机化学、物理化学等学科的发展，对物质结构和物性的深入研究，推动了对材料本质的了解；同时，冶金学、金属学、陶瓷学、高分子科学等的发展，也使人们对材料的本质认识大大系统化，从而对材料的制备、结构和性能以及它们之间的相互关系的研究也越来越深入，为材料科学的形成打下了比较坚实的基础。

其次，在材料科学这个名词出现以前，金属材料、陶瓷材料、高分子材料都已自成体系，目前复合材料也正形成学科体系。材料是多种多样的，如金属、陶瓷、高分子和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理（如马氏体相变是金属学家提出来的，但氧化锆陶瓷中也发现了马氏体相变现象，并用来作为陶瓷增韧的一种有效手段）、缺陷行为、平衡热力学、扩散、塑性变形和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学与磁自旋等概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其他材料的行为。正是由于各材料之间的相互有机联系而诞生的材料科学现在已成为一门独立的学科。

另外，各类材料的测试技术与工艺技术交叉融合，其研究设备与生产手段具有颇多共同之处。虽然不同类型的材料各有其专用的测试设备，但许多方面是相同或相近的，如光学显微镜、电子显微镜、表面测试及物性与力学性能的测试设备等。在材料生产中，许多加工装置也是通用的，如挤压机，对金属材料可以用来成形及冷加工以提高强度；而某些高分子材料在采用挤压成丝工艺以后，可使有机纤维的比强度和比刚度大幅度提高。随着粉末成形技术和热致密化技术的发展，粉末冶金技术和现代陶瓷制造技术已经很难找出明显区别。研究设备与生产设备的通用不但节约资金，更重要的是相互得到启发和借鉴，加速材料科学的发展。发展材料科学，对各种材料有一个更深入的了解，是复合材料发展的必要基础。在制备、使用各种材料时获得的丰富经验，对各种材料规律性的认识，使我们有可能以统一的观点来对待已经出现的四种材料，形成能够适用各种材料的材料科学。

正是由于新材料的不断涌现，新技术、新工艺的不断发展，以及新材料、新技术对材料理论日益需要的推动作用，“材料科学与工程”这一新的学科才应运而生。从 20 世纪 70 年代以来，国内外大学纷纷设立了材料科学与工程系，开设了材料科学与工程方面的课程。

0.2.2 材料科学与工程的内涵

“材料科学与工程”的任务是研究材料的结构、性能、加工和使用效能四者间的关系。这里所指的材料，包括传统材料和各种新型材料；所谓结构，包括用肉眼或低倍放大镜观察到的宏观组织、用光学或电子显微镜观察到的微观组织、用场离子显微镜观察到的原子像以及原子的电子结构；所谓性能，包括力学性能、物理性能、化学性能，以及冶金和加工性能等工艺性能；所谓加工，是指包括材料的制备、加工、后处理（再循环处理）在内的各项生产工艺；所谓使用效能，则是指材料的应用效果和反响（例如，有些材料在使用过程中组织结构不稳定，或易受环境的影响，使性能迅速下降）。材料的结构、性能、加工和使用效能这四个因素称为材料科学与工程的四要素。因此，材料科学与工程就是研究四要素及其相互关系的一门学科。

0.2.3 材料科学与材料工程的关系

材料工程是工程的一个领域，其目的在于经济地而又能为社会所接受地控制材料的结构、性能和形状。材料科学的核心问题是结构与性能的关系；材料工程则要全面考虑材料的5个判据，即经济判据、资源判据、环保判据、能源判据及质量判据等。

一般来说，科学是研究“为什么”的学问，而工程则解决“怎样做”的问题。材料科学的基础理论，为材料工程指明方向，为更好地选择材料、使用材料、发挥现有材料的潜力、发展新材料提供理论基础，从而可以节约时间，少走弯路，提高质量，降低成本和能耗，减少对环境的污染。

对材料新的理解往往是新材料实验优化最好的定性指导。例如，对马氏体本质和时效强化的深入了解，使人们发明了一种超高强度钢——马氏体时效钢。再如，在位错理论的指导下，人们通过消除位错或提高位错密度使材料得到强化。我国某研究所在研究非线性光学晶体（光电子工业的一种基础材料）的过程中，根据实践中的规律提出了非线性光学效应的阴离子基团理论，并用此理论来代替大规模的筛选，先后开发了多种性能优越、具有实用价值的新型紫外线非线性光学晶体。

事实证明，对新型材料而言，材料的合成制备已不是单凭经验就能完成的，“炒菜”式的筛选材料的方法基本上已成为过去。我们必须十分重视材料科学的基础研究，否则，是无法步入世界先进行列的。

另外，材料科学和材料工程是紧密联系、互相促进的。材料工程为材料科学提出了丰富的研究课题，材料工程和技术为材料科学的发展提供了物质基础。材料科学和材料工程之间的区别主要在于着眼点的不同或者说各自强调的中心不同，它们之间并没有一条明确的分界线。因此，人们常常将二者放在一起，采用一个复合名词——材料科学与工程，作为课程和专业的名称。本书重点介绍材料的结构与性能之间的关系，但书中必不可免地要涉及材料工程的许多方面。

必须注意，材料科学是一门在已经存在的许多学科如物理学、化学、热力学、矿物学、金属学、陶瓷学、高分子学等的基础上发展起来的，这就给我们一个启示：在研究材料科学时，一定不要忘记汲取基础学科和相关学科的知识营养。材料科学打破了物理学家、化学家、冶金学家和工艺师之间的界限，通常要想确定这门学科中哪些属于科学方面，哪些属于工程技术方面以及该学科哪部分内容在某种场合对丰富其他学科来说更为重要，都很困难。事实证明，未来材料科学的发展需要不同学科的通力合作。

我们还必须注意到，材料科学是一门应用科学，因此，在学习时必须理论联系实际。在深入学习和牢固掌握基础知识、基础理论的同时，要思考、学习它的应用。要培养用实验验证理论和总结、归纳实验规律的能力以及发展理论的素质。

0.3 材料的分类

材料种类繁多，为了便于认识和应用，学者们从不同角度对其进行了分类。按化学成分、生产过程、结构及性能特点，材料可分为四大类，即金属材料、陶瓷材料、高分子材料和复合

材料。四大类材料相互交叉、相互融合。

金属材料包括两大类：黑色金属材料和有色金属材料。这是目前用量最大、使用最广的材料。黑色金属材料主要指钢铁材料；有色金属材料一般也称为非铁金属材料，主要有铝、铜、钴、镍及其合金等。其中铝、铜合金用得最多，钴合金主要用于航空航天等部门。

陶瓷材料包括传统陶瓷和新型陶瓷。传统陶瓷主要有陶器、瓷器、砖、瓦、玻璃、搪瓷、胶凝材料（水泥、石灰和石膏等）、混凝土、耐火材料和天然矿物材料等；新型陶瓷主要有氧化物陶瓷、非氧化物陶瓷、复合陶瓷等。

高分子材料又称为高分子聚合物，按用途可分为塑料、合成纤维、橡胶、黏合剂和涂料等。塑料通常又分为通用塑料和工程塑料。通用塑料主要用来制造薄膜、容器和包装用品等，在塑料生产中占 70%，聚乙烯就是其代表。工程塑料主要指力学性能较高的聚合物，聚酰胺（俗称尼龙）、聚碳酸酯是这类材料的代表。聚碳酸酯有良好的绝缘性，常用作计算机、打印机的外壳，电子通信设备中的连接元件、接线板和控制按钮等。最近，功能高分子材料得到了迅速发展，如即将取代液晶材料的有机电致发光材料等。

复合材料就是由两种或两种以上不同原材料组成，使原材料的性能得到充分发挥，并通过复合化而得到单一材料所不具备的性能的材料。复合材料按基体可分为金属基、陶瓷基、高分子基复合材料；按强化相可分为颗粒增强和纤维增强复合材料。从广义上讲，复合材料已有悠久的历史。远古人类曾用稻草掺入泥土制作土坯，古代人曾用钢铁层压法制成刀剑。近代的复合材料以 1942 年制出的玻璃纤维强化塑料为起点。随后，为了提高纤维的弹性，开发了硼纤维、碳纤维、耐热氧化铝纤维等；为了改善树脂的耐热性，对金属基复合材料也开始了研究；同时，对陶瓷作为复合材料的基体进行了再认识，使其在研究开发的基础上获得了广泛的应用。

材料按其特性和用途分类，可分为结构材料和功能材料；按材料内部原子的排列方式分类，可分为晶态材料、非晶态材料、准晶态材料；按物理性质分类，可分为导电材料、绝缘材料、半导体材料、高温材料、高强度材料、磁性材料、超导材料、透光材料等；按物理效应分类，可分为光电材料、压电材料、激光材料、热电材料、声光材料、智能材料、磁光材料、非线性光学材料等。

1 原子结构与结合键

材料的结构决定着材料的性能，因此，材料的结构研究是材料科学研究的重要组成部分。材料结构的含义很丰富，根据不同的尺度大致可分为四个层次：原子结构、原子间的结合键、材料中的原子排列以及材料的显微组织。每个层次的结构均以不同方式影响着材料的性能。本章主要介绍原子结构与结合键。

1.1 原子结构

物质是由原子组成的。原子由原子核和核外电子组成。与原子核相比，电子的质量几乎可以忽略，但核外电子的分布是原子结构中最重要的问题，它不仅决定了单个原子的行为，也对材料内部原子间的结合以及材料的某些性能起着决定性的作用。

1.1.1 原子的结构

原子是由质子和中子组成的原子核以及核外电子组成的。原子核内的中子呈电中性，质子带有正电荷。一个质子的正电荷量正好与一个电子的负电荷量相等，等于 $-e$ ($1.602 \times 10^{-19} C$)。通过静电吸引，带负电荷的电子被牢牢地束缚在原子核周围。在原子中，电子和质子数目相等，所以原子作为一个整体，呈电中性。

原子的体积很小，原子直径约为 $10^{-10} m$ 数量级，而原子核直径更小，仅为 $10^{-15} m$ 数量级。然而，原子的质量主要集中在原子核内，因为每个质子或中子的质量大约为 $1.67 \times 10^{-24} g$ ，而电子的质量约为 $9.11 \times 10^{-28} g$ ，仅为质子的 $1/1836$ 。

1.1.2 原子的电子结构

原子的电子结构是指原子中核外电子的分布。

量子力学指出：微观粒子的运动状态完全由波函数 $\psi(r,t)$ 描述，波函数在非相对论条件下可通过求解薛定谔方程获得。

电子属于微观粒子，它具有波动性，通过求解薛定谔方程可得到孤立原子中电子的波函数 $\psi(r,t)$ 和相应的能量 E ，它们的具体形式由主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 和自旋磁量子

数 m_s 这四个量子数确定。也就是说，每一组量子数 (n, l, m, m_s) 确定了原子中电子的一种运动状态。

(1) 主量子数 n 。

n 取正整数，即 $n = 1, 2, 3, \dots$ 。 n 是决定电子态能量高低和电子离核远近的主要参数，故 n 称为主量子数。将主量子数相同的电子态划归为同一个电子壳层。 n 为 1, 2, 3, 4, 5, 6 等的电子壳层分别用 K, L, M, N, O, P 等表示。

(2) 角量子数 l 。

角量子数 l 可取 0 到 $(n-1)$ 的整数，即 $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 。量子力学中，微观粒子的运动没有确定的轨道，波函数 $\psi(r,t)$ 描述了微观粒子在空间各处出现的几率，具体来说， $|\psi(r,t)|^2$ 表示 t 时刻微观粒子在 $r(x, y, z)$ 处单位体积元中出现的几率， $|\psi(r,t)|^2 = \psi^*(r,t)\psi(r,t)$ (ψ^* 表示 ψ 的共轭复数)。微观粒子出现几率最大的区域就对应经典力学中的轨道。角量子数决定了轨道角动量的大小和轨道的形状。将 n 和 l 均相同的电子态划归为同一个电子亚壳层。习惯上常用符号 s, p, d, f, g, h 等分别代表 $l=0, 1, 2, 3, 4, 5$ 等的电子亚壳层。例如， $n=1, l=0$ 的电子态可记为 1s 态； $n=3, l=2$ 的电子态可记为 3d 态。

(3) 磁量子数 m 。

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共 $(2l+1)$ 个确定值。 m 决定了轨道角动量在空间的取向。

(4) 自旋磁量子数 m_s 。

m_s 描述电子的自旋运动状态，它决定了自旋角动量在空间的取向。 m_s 只能取 2 个值即 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ ，表明电子自旋运动状态只有两种即逆时针自旋和顺时针自旋。

按照 4 个量子数之间的上述关系，一个电子壳层内电子态的数量即对应于一个主量子数 n 的所有电子态个数为

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2[1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1)] = 2n^2$$

一组量子数 (n, l, m, m_s) 确定一种电子态及其能量，因此，电子态的能量不能连续变化，而只允许取某些特定值，即电子态的能量是量子化的。从能量角度看，电子只能处于某些特定能量的能级上。

在多电子原子中，核外电子的分布遵循以下原则：

(1) 泡利 (Pauli) 不相容原理：在一个原子中，不能有四个量子数 (n, l, m, m_s) 完全相同的电子。也就是说，一个量子数组 (n, l, m, m_s) 确定的状态最多只能被一个电子占据。

(2) 能量最低原理：各电子应优先占据能量低的状态，使体系处于最低的能量状态。

(3) 洪特 (Hund) 规则：主量子数 n 和角量子数 l 均相同的电子尽可能占据自旋相同（即 m_s 相同）的电子态。可以证明，满足 Hund 规则，可使体系能量最低。同时，主量子数 n 和角量子数 l 相同的电子态全充满、半充满或全空时，原子的电子结构特别稳定。

根据上述原则，孤立原子中的电子占据各电子态的顺序如图 1.1 所示。

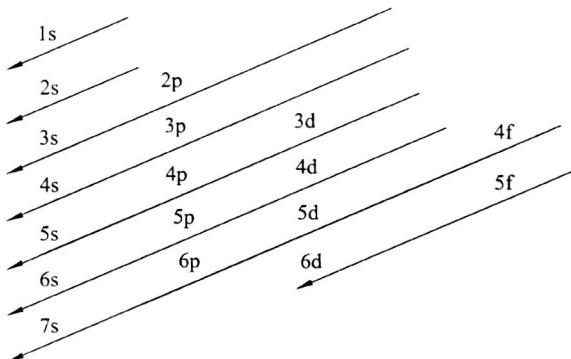


图 1.1 电子填充顺序

几种元素的电子分布见表 1.1。

表 1.1 元素的电子分布示例

元素	原子序数	电子排布
K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

1.1.3 元素周期表

将所有元素按其原子序数和原子的电子结构进行排列，即得元素周期表（表 1.2）。元素周期表从根本上揭示了自然界物质的内在联系，反映了物质世界的统一性和规律性。表中水平各排称为周期，共七个周期，周期的开始对应着电子进入新的壳层（或新的主量子数），而周期的结束对应着该主量子数的 s 态和 p 态已充满。第一周期的主量子数 $n=1$ ，只有 1 个亚壳层 s 态，能容纳自旋方向相反的 1 对电子，故该周期只有两种元素，原子序数分布为 1, 2 即氢和氦，它们的电子分布可分别记为 $1s^1$ 、 $1s^2$ 。第二周期（主量子数 $n=2$ ）有 2 个亚壳层 s、p，其中 s 态能容纳 1 对电子，p 态能容纳 3 对自旋方向相反的电子，全部充满后共有 8 个电子，分别对应于第二周期的 8 种元素，它们的原子序数 Z 为 3~10。对于 $n=3$ 的第三周期，它有 3 个亚壳层，其中 $3s$ 、 $3p$ 共容纳 8 个电子，按计算 $3d$ 态可再容纳 $5 \times 2 = 10$ 个电子，然而由于 $4s$ 的轨道能量低于 $3d$ ，因此当 $3s$ 、 $3p$ 态充满后，接着的电子不是进入 $3d$ ，而是填入新的主壳层 ($n=4$)，因而建立了第四周期，这样第三周期仍是 8 种元素。第四周期中，电子先进入 $4s$ 态，接着填入内壳层 $3d$ ，当 $3d$ 的 10 个位置被占据后，再填入外壳层的 $4p$ 态的 6 个位置。下一个电子就应进入第五壳层，从表 1.2 可知，第五周期的电子排列方式同第四周期：按 $5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$ 的顺序排列，所以第四、五周期均为 18 种元素，称为长周期。到此为止， $4f$ 态电子尚未填入，因为 $4f$ 态的能量比 $5s$ 、 $5p$ 和 $6s$ 各状态的高。第六周期开始，情况更复杂了，电子要填充两个内壳层 $4f$ 和 $5d$ ，在填满 $6s$ 态后，电子先依次填入 $4f$ 态的 14 个位置，在此过程中，外面两个壳层上的电子分布没有变化，而决定化学性质的正是外壳层的电子分布，因此这些元素具有几乎相同的化学性质，成为一组化学元素而进入周期表的一格，它们的原子序数 $Z=57 \sim 71$ ，通常称为镧系稀土族元素。其后的元素再填充 $5d$ 、 $6p$ 直至 $7s$ ，故第六周期包括了原子序数为 55~86 的 32 种元素。第七周期的情况与第六周期相似，存在着类似于镧系元素的锕系，它们对应于电子填充 $5f$ 态的各种元素。

元素周期表

IUPAC 2004

族	周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	IA	H 1.00794(7)	Li 6.941(2)	Be 9.012182(3)	Mg 22.989770(2)	Ca 24.3050(6)	Sc 39.9693(1)	Ti 48.0	V 54.955910(8)	Cr 54.9340(6)	Mn 55.9332(1)	Fe 55.9332(1)	Co 55.9332(1)	Ni 55.9332(1)	Cu 58.9332(1)	Zn 65.409(4)	Ge 65.409(4)	As 65.409(4)	P 65.409(4)	S 65.409(4)
镧系	III A	La 138.9055(2)	Pr 140.11(6)	Nd 140.90765(2)	Pm 144.24(3)	Eu 150.36(3)	Gd 151.96(4)	Tb 158.925(4)	Dy 162.80(4)	Ho 164.934(2)	Er 167.08(2)	Tm 167.08(2)	Yb 173.04(3)	Lu 174.96(1)	Yb 173.04(3)	Lu 174.96(1)	Yb 173.04(3)	Lu 174.96(1)		
锕系	IV A	Ac 227.03*	Th 223.03(1)	Pa 231.0358(1)	U 238.0289(1)	Am 243.06*	Cm 247.07*	Bk 251.10*	Cf 258.10*	No 259.10*	Lr 260.11*	No 261.11*	No 262.11*	No 263.12*	No 264.12*	No 265.13*	No 266.13*	No 267.13*		
锕系	V A	Fr 78	Ra 88	Ac-Lr 89-103	Rf 104	Dh 105	Sg 106	Hs 107	Mt 108	Ds 109	Rg 110	Uub 111	Uuo (277)*	Uuh (289)*						
锕系	VI A	Fr 78	Ra 88	Ac-Lr 89-103	Rf 104	Dh 105	Sg 106	Hs 107	Mt 108	Ds 109	Rg 110	Uub 111	Uuo (277)*	Uuh (289)*						
锕系	VII A	Fr 78	Ra 88	Ac-Lr 89-103	Rf 104	Dh 105	Sg 106	Hs 107	Mt 108	Ds 109	Rg 110	Uub 111	Uuo (277)*	Uuh (289)*						

95—原子序数
元素符号(红色的为放射性元素)
元素名称
以 $C=12$ 为基准的相对原子质量
以 $Ar=24$ 为基准的相对分子质量
价层电子构型
243.06*

碱金属
碱土金属
过渡元素
ds区元素
f区元素
稀有气体

	电子层	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	VIIA	He 2	Ne 10	F 9	O 8	N 7	P 6	S 5	Cl 4	Ar 18	Br 17	Kr 36	Xe 36	Br 17	Ar 18	Ne 10	Ne 10	Ne 10	Ne 10
	VI A																		
	V A																		
	IV A																		
	III A																		
	II A																		
	IA																		

★ La 镧系 系	57 13	58 14	59 14	60 13	61 13	62 13	63 13	64 13	65 13	66 13	67 13	68 13	69 13	70 13	71 13
★ La 镧系 系	57 13	58 14	59 14	60 13	61 13	62 13	63 13	64 13	65 13	66 13	67 13	68 13	69 13	70 13	71 13
★ Ac 锕系 系	89 14	90 14	91 13	92 13	93 13	94 13	95 13	96 13	97 13	98 13	99 13	100 13	101 13	102 13	103 13
★ Ac 锕系 系	89 14	90 14	91 13	92 13	93 13	94 13	95 13	96 13	97 13	98 13	99 13	100 13	101 13	102 13	103 13

★ La 镧系 系	57 13	58 14	59 14	60 13	61 13	62 13	63 13	64 13	65 13	66 13	67 13	68 13	69 13	70 13	71 13
★ La 镧系 系	57 13	58 14	59 14	60 13	61 13	62 13	63 13	64 13	65 13	66 13	67 13	68 13	69 13	70 13	71 13
★ Ac 锕系 系	89 14	90 14	91 13	92 13	93 13	94 13	95 13	96 13	97 13	98 13	99 13	100 13	101 13	102 13	103 13
★ Ac 锕系 系	89 14	90 14	91 13	92 13	93 13	94 13	95 13	96 13	97 13	98 13	99 13	100 13	101 13	102 13	103 13

周期表上竖的各列称为族，同一族元素具有相同的外壳层电子数，周期表两侧的各族ⅠA、ⅡA、ⅢA、…、ⅦA 分别对应于外壳层价电子数为 1、2、3、…、7 的情况，所以同一族元素具有非常相似的化学性质，例如ⅠA 族的 Li、Na、K 等都具有 1 个价电子，很容易失去价电子成为 +1 价的正离子，因此化学性质非常活泼，都能与ⅦA 族元素氟、氯形成相似的氟化物和氯化物。最右边的 0 族元素，它们的外壳层 s、p 均已填满，原子体系能量很低，十分稳定，不易形成离子，不能参与化学反应，是不活泼元素，在常温下原子不会形成凝聚态，故以气体形式存在，称为惰性气体。

周期表中部的ⅢB~Ⅷ族对应着内壳层电子逐渐填充的过程，把这些内壳层未填满的元素称为过渡元素，由于外壳层电子数没有改变，都只有 1~2 个价电子，这些元素都具有典型的金属性。与Ⅷ族相邻的ⅠB、ⅡB 族元素，外壳层价电子数分别为 1 和 2，这点与ⅠA、ⅡA 族相似，但ⅠA、ⅡA 族的内壳层电子尚未填满，而ⅠB、ⅡB 族内壳层已填满，因此表现在化学性质上，ⅠB、ⅡB 族元素不如ⅠA、ⅡA 族活泼，如ⅠA 族钾（K）的电子排列为 $[Ar]4s^1$ ，而同周期的ⅠB 族铜（Cu），其电子排列为 $[Ar]3d^{10}4s^1$ ，两者相比，钾的化学性质更活泼，更容易失去电子，电负性更弱。

各元素原子的电子结构的周期性变化使得各元素所表现的行为或性质也呈同样的周期性变化。在同一周期中，各元素的原子核外电子层数虽然相同，但从左到右，核电荷数依次增多，原子半径逐渐减小，电离能逐渐增大，失去电子能力逐渐减弱，得到电子的能力逐渐增强，因此，金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强。在同一主族的元素中，由于从上到下电子层数增加，原子半径增大，电离能一般趋于减小，失去电子的能力逐渐增强，得到电子的能力逐渐减弱，所以，元素的金属性逐渐增强，非金属性逐渐减弱。同样道理，由于同一元素的同位素在周期表中占据同一位置，尽管其质量不同，但它们的化学性质完全相同。

1.2 结合键

材料是由大量原子聚集在一起形成的。通常把材料的液态和固态称为凝聚态。在凝聚态下，原子间距离很近，由此产生了原子间的相互作用力，使原子结合在一起。材料中原子间结合的方式和结合力的大小称为结合键。材料的许多性能在很大程度上取决于原子间的结合键。例如，金刚石和石墨都是由碳原子组成的单质，但金刚石是无色坚硬的晶体，而石墨则是黑色光滑的片状物，这是由于组成它们的碳原子之间具有不同的结合键。

根据原子间的结合方式，可以将结合键分为 5 类：离子键、共价键、金属键、分子键和氢键。虽然不同的键对应着不同的结合方式，但它们都满足一个共同的要求，即键合后各原子的外层电子结构要成为稳定的结构，也就是惰性气体原子的外层电子结构 $[1s^2, ns^2np^6, (n-1)d^{10}ns^2np^6]$ 。因此可以说，不同的结合键代表实现“八电子层结构”的不同方式。

根据原子间结合力的强弱，可以把结合键分为两大类。一类是结合力较强的强键（或称化学键、主价键、一次键），包括离子键、共价键和金属键；另一类是结合力较弱的弱键（或称物理键、次价键、二次键），包括分子键和氢键。

1.2.1 离子键

活泼的金属元素（如元素周期表中ⅠA、ⅡA、ⅢA 族金属元素和低价态的过渡金属元素）

原子的外层价电子一般有 1~3 个，它们与原子核的结合力较弱，很容易脱离原子核的束缚，使金属原子形成稳定的电子结构。而活泼的非金属元素（如 VIA、VIIA 族元素）原子得到 1~2 个电子便可形成稳定的电子结构。当这两类元素的原子结合时，金属元素原子的价电子就会转移到非金属元素原子的外壳层上，使两者都得到稳定的电子结构，从而降低了体系的能量，此时金属元素原子和非金属元素原子分别形成正离子和负离子，正、负离子之间相互吸引，使原子结合在一起，这就是离子键。离子键无方向性、无饱和性。

氯化钠是典型的离子键结合，钠原子将其 3s 态电子转移至氯原子的 3d 态上，这样两者都达到稳定的电子结构，正的钠离子与负的氯离子相互吸引，稳定地结合在一起（图 1.2）。MgO 是重要的工程陶瓷，也是以离子键结合的，金属 Mg 原子有 2 个价电子转移至氧原子上。大多数盐类、碱类和金属氧化物主要是以离子键结合的。

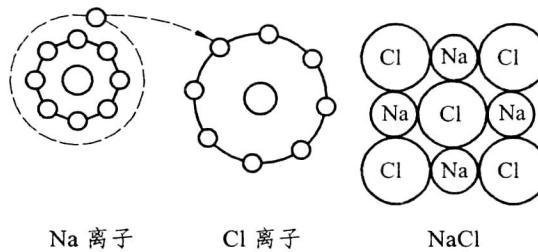


图 1.2 NaCl 的离子键

离子键的结合力较大，因而以离子键结合的材料熔点和硬度均较高，热膨胀系数小，但脆性大。另外离子晶体中很难产生自由运动的电子，因此它们的导电性很差，但当处在高温熔融状态时，正、负离子在外电场作用下均可运动，即呈现离子导电性。

1.2.2 共价键

元素周期表中的ⅣA、ⅤA 族元素，得失电子的几率相近，原子既可能获得电子变为负离子，也可能失去电子变为正离子。当这些元素原子之间或与邻近元素的原子形成分子或晶体时，以共用价电子形成稳定的电子结构的方式实现结合。被共用的价电子同时属于两相邻的原子，使它们的最外层均为满壳层；价电子主要在这两个相邻原子核之间运动，形成一负电荷较集中的地区，从而对带正电荷的原子核产生吸引力，将它们结合起来。这种由共用价电子对产生的结合方式称为共价键。共价键具有明显的方向性和饱和性。

金刚石是典型的共价键结合（图 1.3），碳的 4 个价电子分别与周围 4 个碳原子的价电子组成 4 个共用电子对，达到 8 电子稳定结构。此时各个电子对之间是静电排斥，因而它们在空间以最大的角度分开，相互成 109.5° ，形成一个正四面体，碳原子分别处于四面体中心和四个顶角位置。依靠共价键可以将许多碳原子连接成坚固的网络状大分子（图 1.4）。对于ⅤA 族元素的原子，外壳层已经有 5 个价电子，只要形成 3 个电子对就达到稳定的电子结构。同理，ⅥA 族元素的原子只要有 2 个共用电子对即可形成稳定的电子结构。

通常 2 个相邻原子只能共用 1 对电子，1 个原子的共价键数即与它共价结合的原子数等于原子获得满壳层所需的电子数，也就是说符合 $(8 - N)$ 的规则， N 是元素的价电子数。当然，当 N 大于 4，即共用电子对数小于 4 时，不可能形成像金刚石那样的空间网络大分子。ⅤA 族元素的