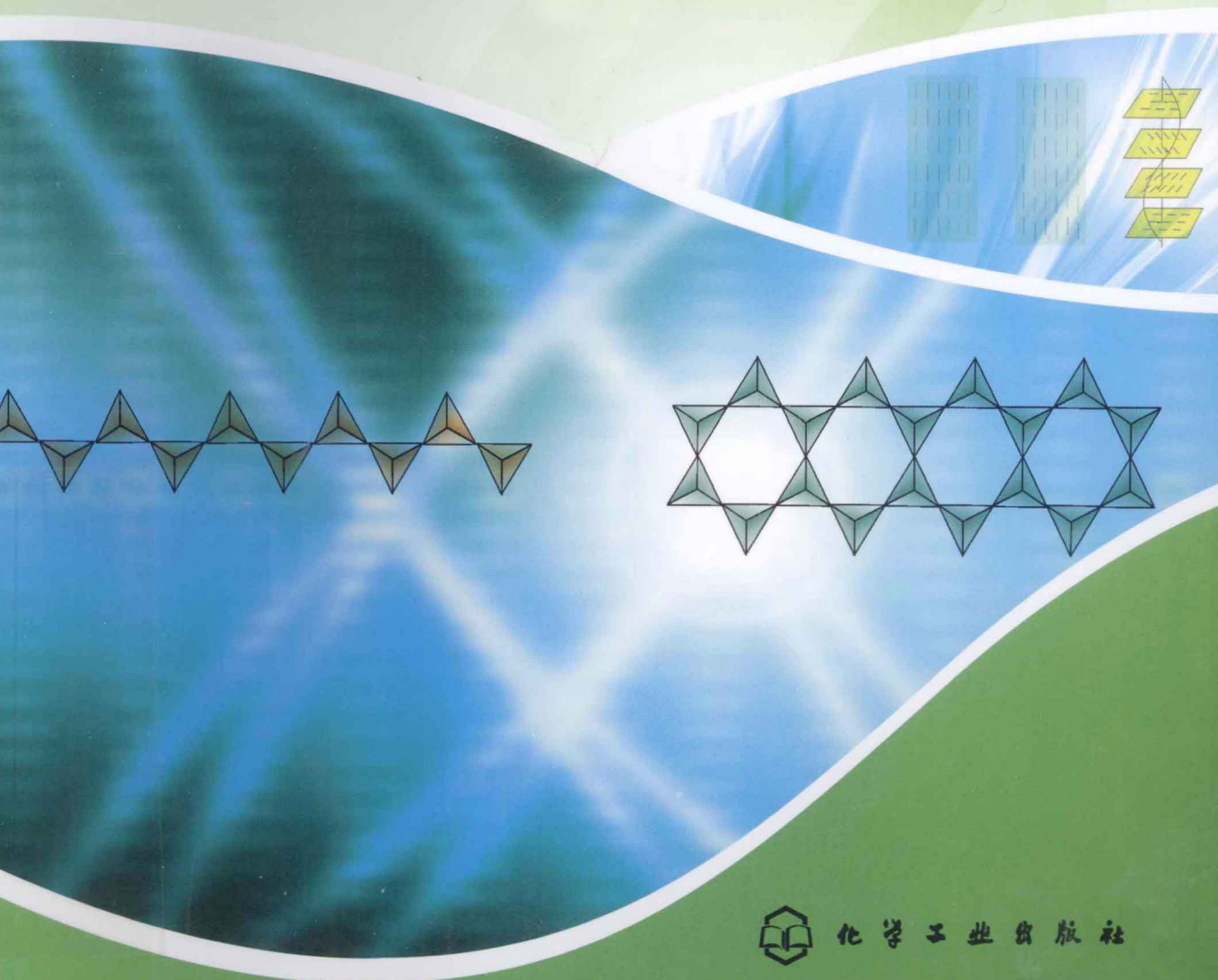


工程材料及机械制造基础精品课程系列教材
普通高等教育“十二五”规划教材



工程材料性能与应用基础

李镇江 主编 赵朋成 副主编



化学工业出版社

工程材料及机械制造基础精品课程系列教材
普通高等教育“十二五”规划教材



工程材料性能与应用基础

李镇江 主编 赵朋成 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是依据《教育部关于“十二五”普通高等教育本科教材建设的若干意见》精神,参照有关专业教学的基本要求,结合现代工程材料科学与技术的特点和发展趋势而编写的。

本书对工程材料及其性能与应用做了系统而全面的阐述。全书分8章,主要包括:工程材料的结构,性能,表征,测试,制备与成型,腐蚀与防护,失效与分析,以及设计与选材等内容。

本书注重学生获取工程材料基本知识及分析问题与解决工程材料应用问题能力的培养,注重学生工程素质与创新思维能力的培养。为此,本教材的编写既体现了凝聚态物理、材料科学与工程及现代分析测试技术的交叉与融合,又体现了工程材料和成型技术的历史传承和发展趋势。

本书可作为高等工科院校机械类、材料类各专业的教材和参考书,也可供机械及材料专业的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工程材料性能与应用基础/李镇江主编. —北京:化学工业出版社,2013.7

工程材料及机械制造基础精品课程系列教材

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-17307-2

I. ①工… II. ①李… III. ①工程材料-高等学校-教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第113262号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:王琪

责任校对:战河红

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张12 字数307千字 2013年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:26.00元

版权所有 违者必究

前言

为适应材料科学与工程的发展,以及贯彻教育部《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010—2020年)》中关于教学改革的需要,本着进一步拓宽学生专业知识面、加强基础、重在能力培养这一宗旨,根据多年来的教学和科研实践,在《工程材料学》讲稿的基础上,编写了本书。本书既可作为机械工程本科生的必修技术基础课教材,又可作为相关工科学生选修课教材,也可作为从事该领域的工程技术人员的参考书。

《工程材料性能与应用基础》是高等院校机械类及材料类专业的一门技术基础课。课程的任务是从材料在工程中的应用角度出发,阐明工程材料的基本理论,了解材料的成分,加工工艺、组织、结构与性能之间的关系;介绍常用工程材料及其应用等基本知识。本课程的目的是使学生通过学习,在掌握工程材料基本理论及基本知识的基础上,具备根据机械零件使用条件和性能要求,对结构零件进行合理选材并能安排出合理加工工艺的初步能力。

工程材料是机械工业的重要物质基础。传统机械工业所消耗的工程材料中,钢材和有色金属等金属材料占50%左右,聚合物工程材料约占35%,无机非金属材料约占5%,其他工程材料(如电工材料、仪表材料、胶接密封材料、润滑油品、包装材料和磨料等)占10%。另外,随着科技的发展,复合材料所占的比重越来越大。如此众多的工程材料通过各种制备和加工技术,将转化为数以万计的机械产品。这就必须根据机械设备零部件不同的服役条件,合理选用不同结构与性能的工程材料,进行测试与分析,加工或成型,最后制造出性能优异、价格合理的机械产品。

本书编写的指导思想是以突出现代工程机械对材料的需求为特色,强调材料在工程机械中的重要作用,以加工过程对材料结构与性能、制备及使用性能的影响,如何根据工程实际需要选择材料等问题为主线。本书的主要内容包括工程材料的结构和性能、表征与测试、制备和加工、腐蚀与防护、失效与分析,最后介绍了工程材料的设计与选材。

本书由多名长期活跃在教学、科研一线的专家和部分中青年骨干教师分头执笔。由青岛科技大学李镇江任主编,负责全书的统稿及编撰,并编写了工程材料的结构部分。此外,工程材料的性能与测试部分由赵海霞编写,工程材料的表征部分由孙士斌编写,材料的失效与分析部分由王为波编写,其他部分由赵朋成编写。

在本书的修订过程中,编者参考了部分国内外有关教材和科技文献,在此特向有关作者和单位表示深切的谢意。由于编者水平所限,书中难免有不妥之处,恳请读者批评指正。

编者

2013年3月于青岛

目 录

绪论

1

0.1 材料是人类社会进步的里程碑	1
0.2 材料科学的形成与内涵	3
0.3 工程材料	4

第1章 工程材料的结构

6

1.1 工程材料的键合	6
1.1.1 原子结构和周期表	6
1.1.2 离子键	8
1.1.3 共价键	9
1.1.4 分子	10
1.1.5 金属键	10
1.1.6 弱键	11
1.2 工程材料的结构特征	11
1.2.1 对称性与对称操作	11
1.2.2 对称元素的组合	13
1.2.3 对称破缺——无序与有序	14
1.3 工程材料的集合状态	18
1.3.1 晶态	18
1.3.2 非晶态	19
1.3.3 液晶态	23
思考题	27

第2章 工程材料的主要性能

28

2.1 物理性能	28
2.1.1 密度	28
2.1.2 熔点	30
2.1.3 磁性	31
2.1.4 导电性能	33
2.1.5 其他性质	34
2.2 力学性能	36
2.2.1 刚度	36

2.2.2	强度	37
2.2.3	硬度	37
2.2.4	塑性	38
2.2.5	韧性	39
2.2.6	疲劳及疲劳强度	40
2.2.7	黏弹性	40
2.3	耐久性	41
2.3.1	耐久性的概念	41
2.3.2	影响耐久性的主要因素	42
2.3.3	材料的腐蚀防治	44
	思考题	47

第3章 工程材料性能测试技术

49

3.1	破坏性测试	49
3.1.1	硬度测试	49
3.1.2	拉伸试验	51
3.1.3	弯曲冲击试验	52
3.1.4	蠕变试验	53
3.1.5	材料疲劳测试	54
3.2	非破坏性试验	55
3.2.1	渗透探伤	55
3.2.2	磁粉探伤	57
3.2.3	射线探伤	59
3.2.4	超声波探伤	63
	思考题	64

第4章 工程材料常用的表征技术

66

4.1	扫描电子显微镜	66
4.1.1	电子束与固体样品作用时产生的物理信号	66
4.1.2	扫描电子显微镜的工作原理及结构	67
4.1.3	扫描电子显微镜的主要性能指标	70
4.2	透射电子显微镜	72
4.2.1	透射电子显微镜的工作原理及结构	72
4.2.2	电子衍射基本公式	75
4.3	X射线微结构检测	75
4.3.1	X射线的产生及其与物质的相互作用	76
4.3.2	X射线衍射物相分析方法	79
	思考题	83

第5章 工程材料制备与制品加工成型

84

5.1	金属的冶金方法	84
5.1.1	火法冶金	84

5.1.2 湿法冶金	85
5.1.3 电冶金	87
5.2 聚合物的成型	87
5.2.1 塑料制品的成型技术	87
5.2.2 橡胶制品的成型技术	95
5.3 陶瓷的成型	100
5.3.1 常用工业陶瓷	100
5.3.2 陶瓷的成型技术	101
思考题	103

第6章 材料的腐蚀与防护

104

6.1 材料腐蚀的基本概念	104
6.2 电化学腐蚀的基本原理	105
6.2.1 腐蚀电池的工作过程	106
6.2.2 宏观与微观腐蚀电池	106
6.2.3 电极与电极电位	107
6.3 金属材料的腐蚀	108
6.3.1 金属材料腐蚀的类型	108
6.3.2 金属材料腐蚀的试验方法	109
6.3.3 金属材料腐蚀的电化学保护	110
6.3.4 阳极保护	114
6.4 聚合物材料的腐蚀	116
6.4.1 聚合物材料腐蚀的类型	116
6.4.2 聚合物的存放效应与物理老化	117
6.4.3 高分子基复合材料的腐蚀	120
6.5 无机非金属材料的腐蚀	123
6.5.1 概述	123
6.5.2 无机非金属材料的腐蚀介质	123
6.5.3 典型材料的耐蚀性	123
6.5.4 陶瓷基复合材料的腐蚀	130
6.6 材料腐蚀防护	131
6.6.1 结构设计过程中的腐蚀防护	131
6.6.2 加工成型过程中的腐蚀防护	135
思考题	137

第7章 材料的失效与分析

139

7.1 工程材料的失效形式	139
7.1.1 断裂	139
7.1.2 表面损伤	140
7.1.3 过量变形	141
7.2 失效原因与失效分析	141
7.2.1 失效原因	141

7.2.2 失效分析	142
7.3 裂纹分析	144
7.3.1 工艺裂纹与使用裂纹	144
7.3.2 各种裂纹形成原因及形态特征	144
7.3.3 各种类型裂纹的分析与鉴别	149
7.4 断口分析	151
7.4.1 宏观断口分析	152
7.4.2 微观断口分析	159
思考题	167

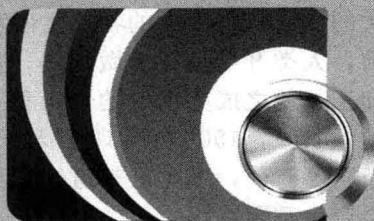
第8章 工程材料设计与选材

168

8.1 工程材料选用基础	168
8.1.1 材料性能与设计指标	168
8.1.2 材料的工艺性能与选材	169
8.2 零件设计中的工程材料选择	171
8.2.1 工程材料选择的三原则	171
8.2.2 零件选材时应注意的几个问题	173
8.2.3 金属材料选用的适应性	173
8.2.4 聚合物材料选用的适应性	175
8.2.5 陶瓷材料选用的适应性	177
8.3 材料的选用与可持续发展	180
8.3.1 工程材料与环境	181
8.3.2 工程材料的选用和可持续发展	181
思考题	182

参考文献

183



材料是人类用于制造物品、器件、构件、机器或其他产品的物质。材料是物质，但不是所有物质都可以称为材料。如燃料和化学原料、工业化学品、食物和药物，一般都不算是材料。但是这个定义并不那么严格，如炸药、固体火箭推进剂，一般称为“含能材料”，因为它属于火炮或火箭的组成部分。

材料是人类赖以生存和发展的物质基础。20 世纪 70 年代人们把信息、材料和能源誉为当代文明的三大支柱。80 年代以高技术群为代表的新技术革命，又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。这主要是因为材料与国民经济建设、国防建设和人民生活密切相关。

材料除了具有重要性和普遍性以外，还具有多样性，其分类方法也就没有一个统一标准。从物理化学属性来分，可分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和不同类型材料所组成的复合材料。从用途来分，又分为电子材料、航空航天材料、核材料、建筑材料、能源材料、生物材料等。更常见的两种分类方法则是结构材料与功能材料及传统材料与新型材料。结构材料以力学性能为基础，是制造受力构件所用材料，当然，结构材料对物理或化学性能也有一定要求，如光泽、热导率、耐辐照、耐腐蚀、抗氧化等。功能材料则主要是利用物质的独特物理、化学性质或生物功能性等而形成的一类材料。一种材料往往既是结构材料又是功能材料，如铁、铜、铝等。传统材料是指那些已经成熟且在工业中已批量生产并大量应用的材料，如钢铁、水泥、塑料等。这类材料由于其用量大、产值高、涉及面广泛，又是很多支柱产业的基础，所以又称基础材料。新型材料（先进材料）是指那些正在发展，且具有优异性能和应用前景的一类材料。新型材料与传统材料之间并没有明显的界限，传统材料通过采用新技术，提高技术含量，提高性能，大幅度增加附加值而成为新型材料；新型材料在经过长期生产与应用之后也就成为传统材料。传统材料是发展新材料和高技术的基础，而新型材料又往往能推动传统材料的进一步发展。

0.1

材料是人类社会进步的里程碑

人类发展的历史证明，材料是社会进步的物质基础，是人类进步程度的主要标志，所以人类社会的进步以材料作为里程碑。纵观人类发现材料和利用材料的历史，每一种重要材料



的发现和广泛利用,都会把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。

早在一百万年以前,人类开始用石头做工具,使人类进入旧石器时代。约1万年以前,人类知道对石头进行加工,使之成为精致的器皿和工具,从而使人类进入新石器时代。8000年前中国就开始用蚕丝做衣服,1500年前印度人开始种植棉花,这些都标志着人类使用材料促进文明进步。在新石器时代,人类已知道使用自然铜和天然金,但毕竟数量太少,分散细小,没有对人类社会产生重要影响。

约在8000~9000年前,人类还处于新石器时代,已发明了用黏土成型,再火烧固化而成为陶器。陶器的出现,不但用于器皿,而且成为装饰品,是对精神文明的一大促进。历史上虽无陶器时代的名称,但其对人类文明的贡献是不可估量的。在烧制陶器过程中,人类偶然发现金属铜和锡,当然那时还不明白这是铜、锡的氧化物在高温下被炭还原的产物,进而又生产出既色泽鲜艳又能浇铸成型的青铜,从而使人类进入青铜器时代。这是人类较大量利用金属的开始,也是人类文明发展的重要里程碑。世界各地开始青铜器时代的时间各不相同,希腊在公元前3000年前,埃及在公元前2500年前,巴比伦在公元前19世纪中叶,印度约在公元前3000年已广泛使用青铜器。中国的青铜器在公元前2700年就已经使用了,至今约5000年的历史,到商周(公元前17~前3世纪)进入了鼎盛时期,如河南安阳出土的达875kg的鼎、湖北随县的编钟、西安的青铜车马都充分反映了当时中国冶金技术水平和制造工艺的高超。

公元前14~前13世纪前,人类已开始用铁,3000年前铁工具比青铜工具更为普遍,人类开始进入铁器时代。中国最早出土的人工冶铁制品约在公元前9世纪。到春秋(公元前770~前476年)末期,生铁技术有较大突破,遥遥领先于世界其他地区,如用生铁退火而制成韧性铸铁及以生铁炼钢技术的发明,促进了中国生产力的大发展,对战国和秦汉农业、水利和军事的发展起到很大作用。早在公元2世纪中国的钢和丝绸已驰名罗马帝国。生铁技术在公元前5世纪即春秋末叶已经在黄河和长江流域传播。这些技术于公元6~7世纪传入朝鲜半岛、日本和北欧,推动了整个世界文明的进步。

随着世界文明的进步,18世纪发明了蒸汽机,19世纪发明了电动机,对金属材料提出了更高要求,同时对钢铁冶金技术产生了更大的推动作用。1854年和1864年先后发明了转炉和平炉炼钢,使世界钢产量有一个飞速发展。如1850年世界钢产量为6万吨,1890年达2800万吨,大大促进了机械制造、铁道交通及纺织工业的发展。随着电炉冶炼开始,不同类型的特殊钢相继问世,如1887年的高锰钢、1900年的W18Cr4V高速钢、1903年的硅钢及1910年的奥氏体镍铬(Cr18Ni8)不锈钢,把人类带进了现代物质文明。在此前后,铜、铝也得到大量应用,而后镁、钛和很多稀有金属材料都相继出现,从而金属材料在整个20世纪占据了结构材料的主导地位。

随着有机化学的发展,19世纪末叶西方科学家仿制中国丝绸发明了人造丝,这是人类改造自然材料的又一里程碑。20世纪初,人工合成有机高分子材料相继问世,如1909年的酚醛树脂(电木)、1920年的聚苯乙烯、1931年的聚氯乙烯及1941年的尼龙等,以其性能优异、资源丰富、建设投资少、收效快而得到迅速发展。目前世界三大有机合成材料(树脂、纤维和橡胶)年产量逾亿吨。而且有机材料的性能不断提高,附加值大幅度增加,特别是特种聚合物正向功能材料各个领域进军,显示其巨大的潜力。

陶瓷本来用作建筑材料、容器或装饰品等。由于其具有资源丰富、密度小、高模量、高硬度、耐腐蚀、膨胀系数小、耐高温、耐磨等特点,到了20世纪中叶,通过合成及其他制备方法,做出各种类型的先进陶瓷(如 Si_3N_4 、 SiC 、 ZrO_2 等),成为近几十年来材料中非

常活跃的研究领域,有人甚至认为“新陶器时代”即将到来。但由于其脆性问题难以解决,且价格过高,作为结构材料没有得到如钢铁或高分子材料一样的广泛应用。

复合材料是 20 世纪后期发展的另一类材料。众所周知,天然材料很多是复合材料,如木材、皮革、竹子等。事实上,人类很早就制造复合材料,如泥巴中混入碎麻或麦秆用以建造房屋,钢筋水泥是脆性材料和韧性材料的复合。近几十年来,利用树脂的易成型、金属的韧性好,无机非金属的高模量、高强度、耐高温,做成了树脂基复合材料或金属基复合材料,前者已得到广泛应用,后者以其制作困难、价格高而受到一定限制。为了改善陶瓷的性能,也制成陶瓷基复合材料。碳是使用温度最高的材料(可达 2500℃),为了克服热震性能差,并提高其力学性能而制出的碳-碳复合材料已广泛用于军工,并扩展到民用。

以上仅以结构材料为主线,概述了材料的发展历史。可以看出,自 19 世纪中叶现代炼钢技术出现以后,金属材料的重要性急剧增加,一直到 20 世纪中叶,人工合成有机材料、陶瓷材料及先进复合材料迅速发展,金属材料的重要性逐渐下降,但一直到 21 世纪上半叶,金属材料仍将占重要位置。

功能材料自古就受到重视,早在战国(公元前 3 世纪)已利用天然磁铁矿来制造司南,到宋代用钢针磁化制出了罗盘,为航海的发展提供了关键技术。功能材料是信息技术及自动化的基础,特别是半导体材料出现以后,加速了现代文明的发展,1947 年发明了第一只具有放大作用的晶体管,十余年后又研制成功集成电路,使以硅材料为主体的计算机的功能不断提高,体积不断缩小,价格不断下降,加之高性能的磁性材料不断涌现,激光材料与光导纤维的问世,使人类社会进入了信息时代。因为硅是微电子技术的关键材料,所以有人称之为“硅片为代表的电子材料时代”,再一次说明材料对人类文明起了关键的作用。

0.2 材料科学的形成与内涵

“材料”是早已存在的名词,但“材料科学”的提出只是 20 世纪 60 年代初的事。1957 年前苏联人造卫星首先上天,美国朝野上下为之震惊,认为自己落后的主要原因之一是先进材料落后,于是在一些大学相继成立了十余个材料研究中心。采用先进的科学理论与试验方法对材料进行深入研究,取得重要成果。从此,“材料科学”这个名词便开始流行。

“材料科学”的形成实际是科学技术发展的结果。

首先,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对材料本身的研究大大加强,从而对材料的制备、结构与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、高分子材料与陶瓷材料都已自成体系,目前复合材料也获得广泛应用,其研究也逐步深入。但它们之间存在着颇多相似之处,对不同类型材料的研究可以相互借鉴,从而促进学科的发展。如马氏体相变本来是金属学家提出来的,而且广泛地被用来作为钢热处理的理论基础;但在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。又如材料制备方法中的溶胶-凝胶法,是利用金属有机化合物的分解而得到纳米级高纯氧化物粒子,成为改进陶瓷性能的有效途径。虽然不同类型的材料各有其专用测试设备与生产装置,但各类材料的研究检测设备与生产手段有颇多共同之处,例如显微镜、电子显微镜、表面测试及物性与力学性能测试设备等。在

材料生产中,许多加工装置的原理也有颇多相通之处,可以相互借鉴,从而加速材料的发展。

再次,许多不同类型的材料可以相互替代和补充,能更充分发挥各种材料的优越性,达到物尽其用的目的。但长期以来,金属材料、高分子材料及无机非金属材料自成体系,缺乏沟通。由于互不了解,不利于发展创新,对复合材料的发展也极为不利。

尽管从材料发展需要和共性来看,有必要形成一门材料科学,但是由于各类材料的学科基础不同,还存在不小的分歧,特别是无机材料与有机材料之间分歧较大;但由于软物质科学的崛起,还可以软硬兼顾,相互借鉴。

材料科学所包括的内容往往被理解为研究材料的组织、结构与性质的关系,探索自然规律。这属于基础研究。实际上,材料是面向实际,为经济建设服务的,是一门应用科学。研究与发展材料的目的在于应用,而材料必须通过合理的工艺流程才能制备出具有实用价值的材料来,通过批量生产才能成为工程材料。所以,在“材料科学”这个名词出现后不久,就提出了“材料科学与工程”。工程是指研究材料在制备过程中的工艺和工程技术问题。许多大学的冶金系、材料系也就此改变了名称,多数改为“材料科学与工程系”,偏重基础方面的就称为“材料科学系”,偏重工艺方面的称为“材料工程系”。也有不肯放弃“冶金”而称为“冶金与材料科学系”的,如英国的剑桥大学。同时,有关材料科学或材料科学与工程方面的杂志和书籍也应运而生。第一部《材料科学与工程百科全书》由美国麻省理工学院的科学家主编,由英国 Pergamon 自 1986 年陆续出版。它对材料科学与工程下的定义为:材料科学与工程就是研究有关材料组成、结构、制备工艺流程与材料性能和用途的关系的知识的产生及其运用。换言之,材料科学与工程是研究材料组成、结构、生产过程、材料性能与使用效能以及它们之间的关系。因而把组成与结构 (composition-structure)、合成与生产过程 (synthesis-processing)、性质 (properties) 及使用效能 (performance) 称为材料科学与工程的四个基本要素 (basic elements)。把四要素连接在一起,便形成一个四面体 (tetrahedron)。

根据以上所述,材料科学有三个重要属性:一是多学科交叉,它是物理学、化学、冶金学、金属学、陶瓷学、高分子化学及计算科学相互融合与交叉的结果,如生物医用材料要涉及医学、生物学及现代分子生物学等学科;二是一种与实际使用结合非常密切的科学,发展材料科学的目的在于开发新材料,提高材料的性能和质量,合理使用材料,同时降低材料成本和减少污染等;三是材料科学是一个正在发展中的科学,不像物理学、化学已经有一个很成熟的体系,材料科学将随各有关学科的发展而得到充实和完善。

0.3 工程材料

工程材料是构成机械的物质基础,因此工程材料又可以称为机械工程材料。工程材料涉及面很广,按属性可分为金属材料和非金属材料两大类。金属材料包括黑色金属和有色金属。有色金属用量虽只占金属材料的 5%,但因具有良好的导热性、导电性以及优异的化学稳定性和高的比强度等,而在机械工程中占有重要的地位。非金属材料又可分为无机非金属材料 and 有机高分子材料。前者除传统的陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料外,还包括氮化硅、碳化硅等新型材料以及碳素材料(碳和石墨材料)等。后者除了天然有机材料(如木材、橡胶等)外,较重要的还有合成树脂(工程塑料)。此外,还有由两种或多种不同材料组合而成

的复合材料。这种材料由于复合效应,具有比单一材料优越的综合性能,成为一类新型的工程材料。

工程材料按照成分可以分为金属材料、非金属材料 and 复合材料。

金属材料是指金属元素或以金属元素为主构成的具有金属特性的材料的统称,包括纯金属及其合金。金属材料通常分为黑色金属、有色金属和特种金属材料。黑色金属又称钢铁材料,包括工业纯铁、碳钢和白口铸铁以及各种用途的结构钢、不锈钢、耐热钢、高温合金等。广义的黑色金属还包括铬、锰及其合金。有色金属是指除铁、铬、锰以外的所有金属及其合金,通常分为轻金属、重金属、贵金属、半金属、稀有金属和稀土金属等。有色金属包括铜、铝、锡、铅、锌以及黄铜、青铜、白铜、铝合金和轴承合金等,另外,在工业上还采用镍、钼、钴、钒、钨、钛等,这些金属主要用作合金化元素,以改善金属性能,其中钨、钴、钛多用于硬质合金的制造。有色合金的强度和硬度一般比纯金属高,并且电阻大、电阻温度系数小。特种金属材料包括不同用途的结构金属材料 and 功能金属材料。其中有通过快速凝固工艺获得的非晶态金属材料以及准晶、微晶、纳米晶金属材料等;还有隐身、抗氢、超导、形状记忆、耐磨、减振阻尼等特殊功能合金以及金属基复合材料等。

非金属材料分为无机非金属材料 and 有机高分子材料两大类。无机非金属材料是以某些元素的氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硫系化合物(包括硫化物、硒化物及碲化物)和硅酸盐、钛酸盐、铝酸盐、磷酸盐等含氧酸盐为主要组成的无机材料的泛称。包括陶瓷、玻璃、水泥、耐火材料、搪瓷、磨料以及新型无机材料等。其中陶瓷一词,随着与陶瓷工艺相近的无机材料的不断出现,其概念的外延也不断扩大。最广义的陶瓷概念几乎与无机非金属材料含义相同。

高分子材料是以高分子化合物为基础的材料。高分子材料是由分子量较高的化合物构成的材料,包括橡胶、塑料、纤维、涂料、胶黏剂 and 高分子基复合材料,高分子是生命存在的形式。所有的生命体都可以看作是高分子的集合。高分子材料是由一种或几种结构单元通过共价键连接起来的分子量很高的化合物,故又称聚合物。

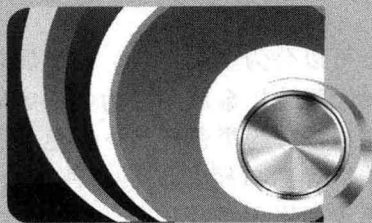
复合材料(composite materials),是以一种材料为基体(matrix),另一种材料为增强体(reinforcement)组合而成的材料。各种材料在性能上互相取长补短,产生协同效应,使复合材料的综合性能优于原组成材料而满足各种不同的要求。复合材料一般综合了各组分材料的优良性能,在生活用品、机器制造等各个领域已得到广泛应用。复合材料的基体材料分为金属和非金属两大类。金属基体常用的有铝、镁、铜、钛及其合金。非金属基体主要有合成树脂、橡胶、陶瓷、石墨、炭等。增强材料主要有玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、芳纶纤维、碳化硅纤维、石棉纤维、晶须、金属丝 and 硬质细粒等。

机械工程材料也可按用途分类,如结构材料(结构钢)、工模具材料(工具钢)、耐蚀材料(不锈钢)、耐热材料(耐热钢)、耐磨材料(耐磨钢) and 减摩材料等。由于材料与工艺紧密联系,也可结合工艺特点来进行分类,如铸造合金材料、超塑性材料、粉末冶金材料等。粉末冶金法可以用来制取用普通熔炼方法难以制取的特殊材料,也可直接制造各种精密机械零件,因此已发展成一类粉末冶金材料、结构材料(如机械零件、工程构件)、工具材料(如量具、刀具、模具)、功能材料(如磁性材料、超导材料等)。



工程材料性能与应用基础
GONGCHENG CAILIAO
XINGNENG YU YINGYONG JICHU

第 1 章



工程材料的结构

工程材料是指在各种工程活动中,被设计、生产或使用的各种材料。在工程中人们使用某种材料主要是使用这种材料的某些性能,如材料的力学性能、物理性能和化学性能等。材料的性能则依赖于材料本身的组织结构,而材料的组织结构又与材料的化学组成、键合方式及外部条件密切相关。金属材料、无机非金属材料、高分子材料性能上的差异,本质上就是由材料的化学组成不同、键合方式不同和晶体结构及微观组织不同所造成的。因此,决定材料结构的内在因素是组成材料的原子、离子或分子自身特性及其集合状态,以及它们之间的键合强弱及键合方式。欲了解材料的组织结构,必须首先学习构成材料的元素原子间的键合方式、结构特征以及集合状态。

1.1 工程材料的键合

1.1.1 原子结构和周期表

材料最基本的结构单元是原子(包括带电的原子,即离子),原子包含质子、电子和中子。其中质子带正电,电子带负电,而中子不带电。一个质子和一个中子所带电荷相同而符号相反,称为基本电荷。基本电荷(e)的大小是 $0.1602 \times 10^{-18} \text{C}$ 。质子和中子的质量相同,均为 $1.673 \times 10^{-24} \text{g}$ 。电子的质量很小,只有 $0.911 \times 10^{-27} \text{g}$ 。

原子由位于中心的原子核和围绕原子核旋转的电子共同构成。原子核由质子和中子组成,占据了几乎一个原子的全部质量,带正电且内部排列紧密。由于电子数目与原子核内的质子数目相同,所以原子是中性粒子。

一种元素的每一个原子都含有相同的质子数,元素的原子序数由它原子核内的质子数来表示。但是每一种元素原子核内的中子数目可以是不同的,这些含有不同中子数的原子称为同位素。很多元素有好几种同位素。

原子的基本性质都包含在元素周期表内。元素周期表首先是由门捷列夫等化学家在 19 世纪从经验规律中概括出来的,到 20 世纪量子力学建立后方才奠定了其理论基础。

氢原子只有一个电子,处于球形对称的库仑场中。以氢原子为例,电子围绕原子核运动可用薛定谔方程确切地求出其能级结构。当然,周期表中的其他元素的原子含有 Z (Z 为原

子序数)个电子,其中心为带有 $+Z$ 电子电荷的原子核。这类多电子体系,由于电子不仅受到核的库仑场的作用,还受到其他电子的库仑相互作用,这使得电子能级的计算成为复杂的量子力学多体问题。由于很难得到确切解,通常借助于单电子近似来求解。

根据对氢原子中电子态的量子力学计算结果,我们将多电子原子中的电子态也用四个量子数来描述,前三个量子数 n (主量子数)、 l (角量子数)、 m (磁量子数)规定了电子的空间(或轨道)运动,而 m_s (自旋量子数)则规定了电子的自旋($+1/2$ 或 $-1/2$)。

一个自由、孤立的原子,其电子的实际分布区域是从靠近原子核起一直散布到无限远。由于电子的能级是确定的,根据不确定原理,其位置是在空间中散布的。由薛定谔方程的解,可得到电子的径向分布函数。根据电子的径向分布函数,可以确定电子大概率出现的区域范围,所以通常外层电子径向分布函数的极大值被视为原子的轨道半径 r_0 。比如氢原子,其径向分布函数的极大值就作为它的玻尔半径。约有50%的电子落在玻尔半径(0.0529nm)内,而在0.25~0.3nm,则电子出现的概率为99%(图1-1)。

除了 s 轨道($l=0$)是球形对称分布外, p ($l=1$)、 d ($l=2$)轨道分布的形状均偏离球形对称。图1-2表示了计算出来的 s 、 p 、 d 波函数在空间分布的情况。根据壳层模型,可大致列出元素的电子组态和轨道半径 r_0 。

电子的具体分布遵循以下原则。

- ① 泡利不相容原理 同一电子态只有一个电子占据。
- ② 能量最低原理 电子优先地占据能量较低的原子轨道,使整个原子体系能量最低。
- ③ 洪特定则 在未填满的壳层中,电子的自旋值应尽量地大。

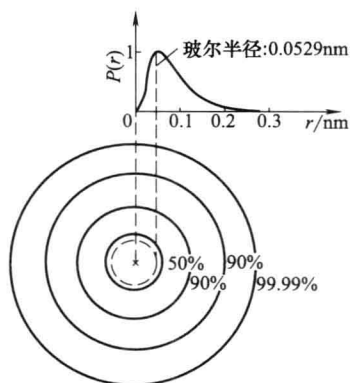


图1-1 氢原子电子的径向分布

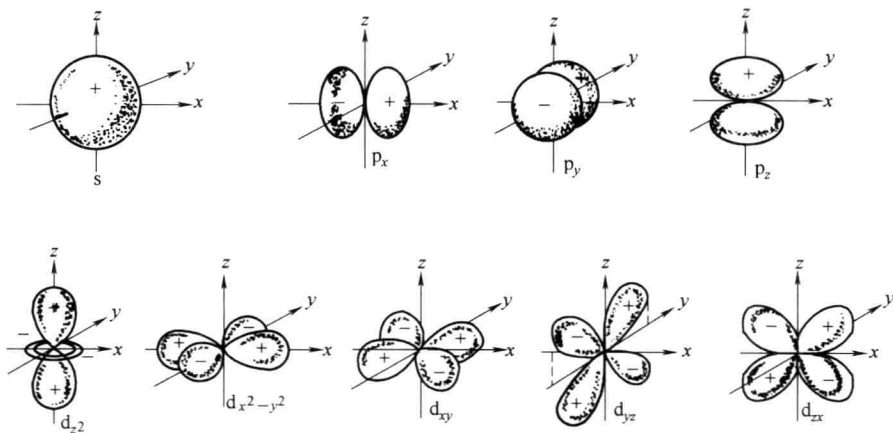


图1-2 原子的 s 、 p 、 d 轨道示意图

主量子数 n 和角量子数 l 大体上决定了原子轨道能量(即能级)的高低。当 l 相同时, n 越大,能级 E 也越高。当 n 相同时, l 越大,能级也越高。如果 n 与 l 都不相同,情况就比较复杂,需要考虑电子间多体相互作用的一些效应,诸如其他电子的存在会减弱原子核对外层电子的吸引力,导致了原子的能级出现交错现象。这类现象造成了过渡、稀土与铜系元素中电子结构的复杂性,而洪特定则又使有些原子或离子具有磁性。一般而言,电子从最低能级填起,逐级填充,形成了原子的壳层结构(表1-1)和周期表。



表 1-1 原子的壳层结构（部分）

量子数				原子轨道		电子层可容纳电子总数
n	l	m	m_s	名称	容纳电子数	
1(K 层)	0	0	$\pm 1/2$	1s	2	$2 \times 1^2 = 2$
2(L 层)	0	0	$\pm 1/2$	2s	2	$2 \times 2^2 = 8$
	1	+1	$\pm 1/2$	2p	6	
		0	$\pm 1/2$			
3(M 层)	1	-1	$\pm 1/2$	3p	6	$2 \times 3^2 = 18$
		0	$\pm 1/2$			
		-1	$\pm 1/2$			
	2	+2	$\pm 1/2$	3d	10	
		+1	$\pm 1/2$			
		0	$\pm 1/2$			
4(N 层)	1	-1	$\pm 1/2$	4p	6	$2 \times 4^2 = 32$
		0	$\pm 1/2$			
		-1	$\pm 1/2$			
	2	+2	$\pm 1/2$	4d	10	
		+1	$\pm 1/2$			
		0	$\pm 1/2$			
	3	-1	$\pm 1/2$	4f	14	
		-2	$\pm 1/2$			
		-3	$\pm 1/2$			
		0	$\pm 1/2$			

对于多电子的原子，它的化学键中真正起作用的是外壳层电子。对于大部分元素来说，内壳层电子不起任何作用，但是过渡、稀土与锕系元素中内壳层电子也可能起作用，特别是 d 或 f 壳层会参与一些效应，而更深壳层的电子则可完全忽略。

1.1.2 离子键

正负离子间的静电相互作用是离子键的根源。一般来说，周期表开端的元素的最外壳层只有一个电子，其电离能 I^+ 小，容易电离而失去电子：



电离能随 Z 呈周期振荡；同一周期中，碱金属元素的电离能 I^+ 为最小，容易失电子形成正离子。

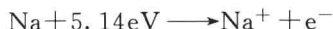
原子除了吸收电离能失去电子外，当其吸收电子变成负离子时，即放出亲和能 I^- ：



同样的,亲和能也随周期表的 Z 呈周期振荡;同一周期中,卤素元素的亲和能 I^- 最大,容易得电子形成负离子。

由于碱金属的低电离能 I^+ 和卤素原子的大的亲和能 I^- ,因此这两种元素很容易形成具有离子键的分子。以 Na^+Cl^- 为例,可分为以下三个基本过程。

① Na原子吸收能量,失去一个电子形成 Na^+ 。其电离能为 5.14eV 。



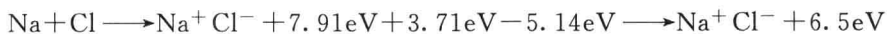
② Cl原子得到一个电子形成 Cl^- ,释放能量。其亲和能为 3.71eV 。



③ Na^+ 和 Cl^- 通过静电相互作用,吸引而形成 Na^+Cl^- ,释放出 7.91eV 的能量。



因此,所得到的结果就是Na原子和Cl原子形成离子型的NaCl分子的同时释放 6.5eV 的能量:



NaCl分子只存在于气体之中。固体NaCl中, Na^+ 为 Cl^- 所包围,反之亦然。这种形态就构成了我们通常所说的NaCl离子晶体。在NaCl离子晶体中并不存在独立的NaCl分子。也就是说,分子这种层次形式不存在于离子键形成的离子晶体之中。静电相互作用是构成离子键的主要能量来源。

1.1.3 共价键

离子键的形成需要电荷的转移,然而许多化学键的形成并不存在明显的电荷转移现象,而是同号电荷聚集在两个原子之间。也可以说是两个原子都贡献出电子,在这两个原子中间的区域有较高的电荷密度,抵消了部分原子核间的库仑斥力,并且产生静电相互作用,因而有利于形成共价键。原子和原子之间有电子密度增大区域的这个物理图像可以用来表征共价键。

同一种元素的原子或不同元素的原子都可以通过共价键结合,一般共价键结合的产物是分子,在少数情况下也可以形成晶体。在简单的原子轨道模型中进入共价键的原子互相提供单一的电子形成电子对,这些电子对围绕进入共价键的原子而属它们共有。

在量子力学中,最早的共价键形成的解释是由电子的复合而构成完整的轨道来解释的。共价键的一个简单的物理问题是氢分子的共价键,这是一个双电子问题。Heitler与London最早提出了氢分子的价键理论,他们用量子力学方法来计算 H_2 分子能量 E 与两个H原子核距离 r 之间的关系。他们的结论认为,共价键的本质在于两个原子各有一个自旋相反的未成对的电子,由于原子轨道相重叠而构成价键轨道,导致体系的能量下降。按照价键理论,共价键具有饱和性和方向性。各原子都有确定的不成对的电子,对应于一定的共价键数。另外,电子轨道在空间有一定的取向,因而轨道的重叠也是有取向性的。

上述理论的基本概念为不同原子的价电子对占有了局域化的价键轨道,具有明确的直观图形,也和化学的经验规律吻合,但并不便于定量的理论计算。量子化学的主流采用另一种近似,即分子轨道法。这种近似的基本设想为电子系分子所公有。处于基态的分子中的电子占有了一系列最低能态的能级。对应于原子轨道的s、p、d、f轨道,分子轨道亦有相应的 σ 、 π 、 δ 、 φ 轨道。常见到的分子中含有 σ 、 π 轨道。 σ 轨道的对称性有点类似于原子的s轨道,却远不及s轨道的球形对称,而呈圆柱形对称。 π 轨道则有点类似于p轨道。

参与共价键的主要是原子的外层电子(所谓的价电子),相邻原子壳层中的电子以共享的方式形成满壳层的稳定结构,产生强的共价键。周期表中共价键最明显的是IV族的C、