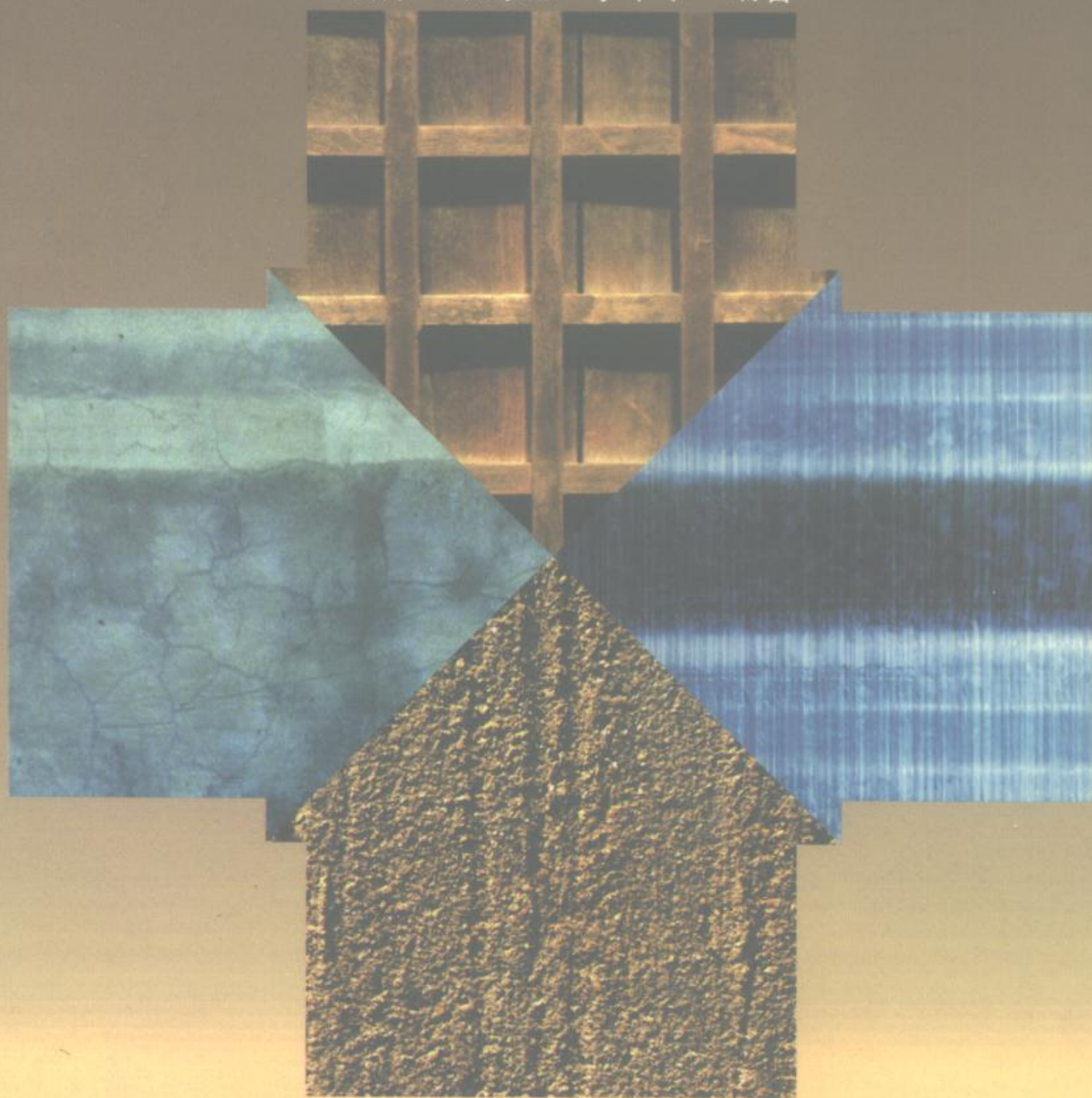


# 材料的力学行为

匡震邦 顾海澄 李中华 编著



高等教育出版社



# 材料的力学行为

匡震邦 顾海澄 李中华 编著

高等教育出版社

(京) 112号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

材料的力学行为/匡震邦等编著. —北京: 高等教育出版社, 1998  
ISBN 7-04-006441-3

I. 材… II. 匡… III. 材料力学 IV. TB301

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 24632 号

\*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码: 100009 传真: 64014048 电话: 64054588

新华书店总店北京发行所发行

化学工业出版社印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张 26.75 字数 660 000

1998 年 5 月第 1 版 1998 年 5 月第 1 次印刷

印数 0 001—1 594

定 价 21.70 元

凡购买高等教育出版社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等  
质量问题者, 请与当地图书销售部门联系调换

版权所有, 不得翻印



# 前 言

为适应当前科学技术的发展和国民经济建设的需要,工科院校工程力学专业课程教学指导委员会建议各校工程力学专业开设“材料的力学行为”课,并委托有关教授编写教材。

和现有的材料学教材相比,本书有它自己的特点。本书首先要讲述目前工程中使用的有代表性的固体材料的力学性质,包括金属、聚合物、陶瓷、复合材料和岩土,以使未来的力学工作者对不同类型的材料有一个总体的认识,使他们在未来的工作中向不同学科领域渗透时有一个坚实的基础。其次,近年来固体力学家和材料科学家密切配合,在材料科学方面已经取得和正在取得许多新的成果,材料的本构关系和破坏理论正在取得突破性的进展,这将对工程结构的安全设计提供坚实的基础,把设计新材料的理论提高到一个崭新的高度。因此本书中需要写入这些近代取得的主要成果,以使同学们在初步掌握现有理论的基础上,更富成效地开拓未来的工作。第三,由于本书的主要对象是大学生和研究生,因而在内容编排上要突出基本思想、概念和理论,但同时又希望对现有科学技术人员有一定的参考价值,因而还必须提及一些较为深入或专门的问题。

对材料力学性质的认识正面临着飞跃,要在这本书内全面反映这一事实,本书的篇幅是不够的,同时也不是作者们力所能及的。然而,作者们力图尝试概略地把这一事实反映出来。

本书不仅适用于工程力学专业,还可作为机械、冶金和相关专业的教学参考书,同时也对力学和材料方面的工程科学技术人员有所帮助。

本书的第一、三、五、六、十二、十四章(和第九章的部分内容)由上海交通大学匡震邦编写,第二、七、八、九章由西安交通大学顾海澄编写,第四、十、十一、十三章由西安交通大学李中华编写。最后,在讨论的基础上,由匡震邦对全书内容作了适当调整与增删。

由于作者们的水平所限,书中恐有不当之处,恳请专家与同学们批评指正。

匡震邦

1997年于上海交通大学

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1	参考文献 .....	110
§ 1-1 概况 .....	1	<b>第五章 金属的弹性和塑性</b> .....	111
§ 1-2 材料力学行为的研究内容和特点 .....	2	§ 5-1 金属的弹性 .....	111
§ 1-3 原子结构 .....	3	§ 5-2 金属的内耗 .....	114
§ 1-4 周期表 .....	8	§ 5-3 单晶体的塑性变形(一)——滑移 .....	119
§ 1-5 原子键 .....	8	§ 5-4 单晶体的塑性变形(二)——孪生和扭折 .....	127
§ 1-6 原子间距 .....	11	§ 5-5 多晶体的塑性变形 .....	130
参考文献 .....	13	§ 5-6 宏观屈服准则 .....	135
<b>第二章 金属材料的晶体结构和显微组织</b> .....	14	参考文献 .....	139
§ 2-1 纯金属的晶体结构 .....	14	<b>第六章 金属的断裂</b> .....	140
§ 2-2 合金相结构 .....	23	§ 6-1 断裂的基本特征 .....	140
§ 2-3 实际晶体的缺陷 .....	27	§ 6-2 理论断裂强度和 Griffith 理论 .....	145
§ 2-4 非晶、准晶、微晶和纳米晶 .....	34	§ 6-3 裂纹和 V 型切口端部弹性应力场 .....	147
§ 2-5 金属材料的显微组织 .....	37	§ 6-4 裂纹和 V 型切口端部弹塑性应力场 .....	152
参考文献 .....	49	§ 6-5 裂纹开裂的宏观准则 .....	154
<b>第三章 位错的基本理论</b> .....	50	§ 6-6 裂纹开裂的细观判据 .....	159
§ 3-1 位错的基本概念 .....	50	§ 6-7 裂纹成核的位错模型 .....	162
§ 3-2 位错的运动 .....	54	§ 6-8 裂纹扩展的位错理论 .....	164
§ 3-3 位错的连续介质模型——Volterra 位错 .....	58	§ 6-9 韧性破坏的微孔聚合模型 .....	169
§ 3-4 弹性力学的基本方程 .....	60	§ 6-10 断裂韧性测试 .....	171
§ 3-5 单个位错场的基本理论 .....	61	参考文献 .....	176
§ 3-6 位错的相互作用 .....	66	<b>第七章 金属材料的强化、韧化和表面改性</b> .....	177
§ 3-7 位错与点缺陷的相互作用 .....	69	§ 7-1 金属材料的强化 .....	177
§ 3-8 位错的点阵模型 .....	70	§ 7-2 金属材料的韧化 .....	189
§ 3-9 线性排列的位错 .....	75	§ 7-3 强度和塑性韧性的合理配合 .....	203
§ 3-10 实际晶体中的位错 .....	79	§ 7-4 金属材料的表面改性 .....	204
§ 3-11 位错源及其增殖 .....	82	参考文献 .....	206
参考文献 .....	85	<b>第八章 金属材料在变动载荷下的行为——金属的疲劳</b> .....	207
<b>第四章 金属材料常规力学性能</b> .....	87		
§ 4-1 加载方式和应力状态软性系数 .....	87		
§ 4-2 金属静拉伸力学性能 .....	88		
§ 4-3 金属其它静加载力学性能 .....	97		
§ 4-4 金属缺口试样的力学性能 .....	105		

§ 8-1 金属疲劳的经验规律 .....	207	§ 12-3 聚合物的转变 .....	331
§ 8-2 疲劳裂纹的萌生与扩展 .....	218	§ 12-4 玻璃化转变和熔融转变 .....	334
§ 8-3 疲劳失效的分析和防止 .....	234	§ 12-5 聚合物的时间效应和时-温 等效原理 .....	338
§ 8-4 特种条件下的疲劳 .....	238	§ 12-6 聚合物的分子运动理论 .....	340
参考文献 .....	242	§ 12-7 橡胶弹性 .....	342
<b>第九章 金属材料在高速加载下的 力学行为</b> .....	244	§ 12-8 聚合物的应力-应变曲线和 屈服 .....	347
§ 9-1 应力波的基本概念 .....	245	§ 12-9 聚合物的银纹和断裂 .....	352
§ 9-2 应变率对材料力学性能的影响 .....	250	参考文献 .....	359
§ 9-3 冲击载荷下材料的失效模式和 变形、断裂机制 .....	258	<b>第十三章 复合材料的力学性能</b> .....	360
§ 9-4 材料抵抗冲击载荷的性能指标 及其应用 .....	265	§ 13-1 复合材料概述 .....	360
§ 9-5 动载裂纹与快速传播裂纹 .....	268	§ 13-2 复合材料的增强材料、基体和 界面 .....	362
参考文献 .....	272	§ 13-3 单层连续纤维复合材料的 力学性能 .....	368
<b>第十章 不同环境条件下金属的力学 性能</b> .....	273	§ 13-4 短纤维复合材料的模量和强度 .....	378
§ 10-1 金属在环境介质作用下的 力学性能 .....	273	§ 13-5 复合材料的冲击和疲劳性能 .....	381
§ 10-2 金属的高温力学性能 .....	282	参考文献 .....	386
§ 10-3 金属的低温力学性能 .....	290	<b>第十四章 岩土力学性能</b> .....	387
§ 10-4 金属的中子辐照损伤 .....	294	§ 14-1 岩石的组成和分类 .....	387
参考文献 .....	298	§ 14-2 土的组成和分类 .....	388
<b>第十一章 工程结构陶瓷的力学性能</b> .....	299	§ 14-3 岩土的某些物理性能指标 .....	390
§ 11-1 陶瓷材料的物质结构和显微 结构 .....	299	§ 14-4 岩石的力学性能 .....	392
§ 11-2 陶瓷材料的弹性变形和塑性 变形 .....	303	§ 14-5 影响岩石力学性能的因素 .....	397
§ 11-3 陶瓷材料的强度 .....	304	§ 14-6 多相介质理论初步及有效应力 .....	400
§ 11-4 陶瓷材料的脆性和增韧 .....	308	§ 14-7 固结理论 .....	403
§ 11-5 陶瓷材料的高温性能 .....	317	§ 14-8 土的力学性能 .....	406
参考文献 .....	321	§ 14-9 影响土力学性能的某些因素 .....	412
<b>第十二章 聚合物的力学性能</b> .....	322	§ 14-10 岩土的屈服和破坏 .....	414
§ 12-1 聚合物的基本概念和分类 .....	322	§ 14-11 散体材料力学性能的微观 分析 .....	418
§ 12-2 聚合物的结构 .....	327	参考文献 .....	420
		<b>附录 元素周期表</b>	

# 第一章 绪 论

工程中应用的人工和天然材料有成千上万种,它们的宏观力学行为虽千差万别,但存在共性,可归纳成少数不同的类型。材料的宏观性质主要取决于它的化学成分和微观组织。研究固体材料的力学行为,重点在于从材料的微观组织出发,用实验和理论的分析方法,确定其力学性能的特征参数,给出宏观本构方程的数学描述,研究破坏的微观机理和预防破坏的理论,提出材料的合理组成和结构,设计新材料。本书力图在这些方面给读者以较为全面的知识。本章将首先简要回顾一下材料的原子结构和研究的方法,为以后诸章的学习提供一个恰当的基础。

## § 1-1 概 况

人类社会的发展史是一部生产力和生产关系的发展史,生产力的发展离不开具有劳动能力的人、生产工具和生产资料。材料是制造各种工具的物质基础,它的发展和人类的文明史紧密相关。旧石器时代,原始人使用天然石块并凿成棱边锋利的工具和武器。公元前 6000 年至公元前 4000 年,人类进入新石器时代,开始使用磨、锯和钻孔等经过加工的石器。陶器也开始使用,公元前 2000 年便采用了上釉技术,我国是世界上最早使用陶器的国家之一。7 世纪我国已使用瓷器,比欧洲要早 1000 多年。陶瓷材料耐高温、耐腐蚀、耐磨损,具有高的硬度和强度,绝热、绝缘性能好。近年来,功能性陶瓷材料受到特别的重视,用作磁性材料、介电材料、光学材料和半导体材料。但陶瓷材料很脆,断裂韧性低,提高其韧性是当务之急。于是科学家努力发展碳化物和氮化物的特种陶瓷,采用  $ZrO_2$  等添加剂使陶瓷产生相变增韧,采用金属相增韧,采用纤维增强的陶瓷复合材料等,相应的理论正在迅速发展。

我国是世界上最早发现和使用金属材料的国家之一。商朝时,我国已进行铜矿开采并广泛使用铜。周朝是青铜器的鼎盛时期,冶炼和加工技术发达,人们广泛使用青铜制造工具、兵器、器皿和乐器等。公元前 700 年,春秋战国时期,铁器已开始广泛使用。从战国到明朝的 1600 多年间,我国的钢铁生产一直居于世界的领先地位。铝工业始于瑞士,创业于 19 世纪 80 年代。钢铁和合金钢统称黑色金属,铜、铝、镁等统称有色金属。金属具有光泽和良好的塑性,导电、导热性能好,强度和刚度高,适合于作承载构件和骨架。

对金属材料物理性质的研究,在 1920 年以前,主要是进行宏观性能的测试,采用金相方法初步研究了相变和结晶过程等。在以往和进一步用光学显微镜研究材料微观组织的基础上,20 世纪 30 年代至 50 年代用 X 射线衍射方法研究了材料原子(分子)结构,初步揭示了材料的结构、组织和性能之间的关系。这一期间,金属电子论、晶体位错理论、相变动力学和微观的合金理论等,都被建立起来并得到发展。20 世纪 40 年代末期,尖端技术被引入应用到对大量新材料的研究,如钛、锆、钼、钨和铀等,扩大了研究领域。20 世纪 50 年代电子显微镜开始应用,使金属物理性质的研究得到了重大进展,可以直接观测材料的显微组织和晶体中的缺陷,奠定了塑性变形和

断裂的物理基础。近 20 年来,连续介质力学方法广泛深入地渗透到材料科学,使本构理论和破坏理论得到迅速发展。

古代人们使用的都是天然高分子材料,如木材、皮革、丝、棉、麻、毛等的产品,晚些时候橡胶也开始应用。我国商朝时蚕丝业已很发达,汉唐时已行销国外。随着工业的发展,为了改善天然高分子材料的性能,采用了加工和改性的方法,例如用天然橡胶经过硫化处理制成硬质橡胶和橡皮。人工合成聚合物起始于 19 世纪 70 年代,真正的合成工业则是 20 世纪 30 年代建立起来的。聚合物通常分为塑料、橡胶、合成纤维和胶粘剂,常由石油或农产品经聚合工艺提取,原料丰富,制造和加工方便,品种多,产量大,耐腐蚀,重量轻,成本低,但一般强度不高,刚性差,易老化,不耐高温。聚合物发展的总趋势是提高性能,发展功能,使聚合物可用作结构材料和具有特殊用途。20 世纪 20 年代,大分子学说的建立奠定了聚合物的理论基础,70 年来取得了重大进展。

动物体的组织由物理和化学性质不同的各种高分子化合物组成,例如骨骼肌是由肌动蛋白和肌球蛋白构成的肌纤维组成。和无生命材料显著不同的是生物聚合体有生命现象,像肌肉等可借助内部能量(如化学能)自动收缩。它们在力学上可以看成是复合材料,充分利用各组分材料的优点而避其缺点,因此有着其它材料所不及的轻质、高比强度和良好的刚性等性能。动物的骨便是复合材料的例子,骨是由韧性好的胶原和硬但脆的氢氧磷灰石组成的。

我国古代使用的坯砖,由粘土和稻草组成,便是最早的人工复合材料之一。20 世纪 40 年代,人们使用玻璃纤维增强的树脂材料。60 年代,碳纤维、碳纤维、Kevlar 纤维和碳化硅纤维相继问世,具有高强度和刚度,使复合材料的性能取得突破性进展;同时把纤维编织成型加以使用,可得到更好的性能。目前,金属基和陶瓷基复合材料也正在迅速发展。

在工程上还广泛使用天然材料。岩石是在各种不同地质条件下产生的矿物集合体,经过风化作用,碎裂成大小、形状和成分各异的集合体便形成了土,土是一种散体材料。研究岩土,对地质、土木和水利等工程至关重要。利用天然石块,掺和水和硅酸盐等,便构成混凝土,混凝土是一种复合材料。由于连续介质力学的应用,近 20 年来,岩土力学取得了重大进展。

金属、陶瓷和聚合物是工程固体材料的三大支柱,下面将会见到,就原子结合方式而言,它们也不相同。由这三种材料可以构造出性能更好的复合材料。岩土是天然材料,也是工程结构的基础性材料。

## § 1-2 材料力学行为的研究内容和特点

概括地讲,材料的力学行为主要研究固体材料的本构关系和破坏的物理基础,探讨化学成分和微观结构与宏观力学性能的关系,找出其内在规律,为预言和改进材料性能奠定科学基础。它以物理、化学、晶体学、热力学和固体力学为基础,并结合冶金、化工等工程学科,是一门新兴的边缘学科。

使原子稳定地结合在一起的原子键,在很大程度上决定了材料的力学性能,因此了解原子结构的基本知识和聚合物中分子链的知识是必须的。材料的力学性能不仅取决于它的化学成分,还和它的相组织密切相关。工程应用中的许多材料是由两个或多个相组成的,各相的性质不同。人们利用硬相和软相的结合,制造性能更好的材料。因此,了解相图的基本知识和材料中各相的



种类、含量、尺寸、形状、分布和方向性是重要的。由各相的力学性能推断整体的性能具有重要意义,早已为人们所关心。近年来在实验观测的基础上,采用连续介质力学的方法,提出了多相材料的均匀化理论,这是当前本构理论中的一个重要发展方向。

除了特殊制备的材料以外,工程材料的内部都存在缺陷,这些缺陷严重影响着材料的性能。微观的晶体缺陷严重地影响着材料的屈服、塑性变形和强度,其中线缺陷位错起着尤其重要的作用。脆性材料中存在的宏观微裂纹严重地削弱了材料的强度,容易产生脆性破坏;而在塑性材料中,微孔聚合、剪切带和内颈缩是破坏的主要方式。讨论材料的弹塑性性质和破坏过程,是本书的又一重大主题。

考虑到工程的实际应用,专用一章讨论材料的常规力学性能,或广泛应用的材料的宏观性能指标是恰当的。材料在冲击和循环载荷作用下,呈现和静态下不同的力学性能;材料的性质还受环境(如温度、介质、中子辐射等)的影响。这些有必要专章论述。

固体材料种类繁多,本书仅就常用材料:金属、陶瓷、聚合物、复合材料和岩土作系统讨论,但这里叙述的内容和方法,对研究其它材料都可以作为借鉴。

近代对材料的力学行为的研究,除传统的方法外,一个显著的特点是,固体力学的理论和方法渗透到对材料性能的研究中去,用力学的方法分析、解释观测到的事实,给出简明的公式,或用数值方法给出直观的图形。材料科学工作者和力学工作者从不同的角度走到同一条研究道路上来,并且得出了许多有价值的结果。本书的特点之一便是充分反映这一事实,介绍新近得到的主要结果。

本书的叙述,大体从宏观现象描述开始,再逐步探讨微观理论,侧重物理图像,给出简明的数学推演和公式。关于实验方法,读者请另看专著。我们希望读过本书的读者,能了解材料力学性能的已有知识、工程应用、近代研究方法和成果、发展趋势等的概况,对今后的相关研究有所启发和帮助。

## §1-3 原子结构

材料的结构可分为四个层次:原子内部结构、原子排列和相互间的结合方式、显微组织、宏观组织。材料的性能便是由这些内部结构决定的。因此在此回顾一下原子结构的基本理论是有益的。

### 1. 原子的电子结构

原子由原子核和围绕它旋转的电子组成。原子核由中子和质子构成。质子带正电荷,通过静电吸引,它把带负电的电子束缚在自己的周围,两者电荷的总量相等。因此就整体而言,原子是电中性的。元素的原子序数等于原子中的质子数或电子数。质子和中子的质量约为  $1.67 \times 10^{-24}$  g,电子的质量约为  $9.11 \times 10^{-28}$  g。由于原子质量太小,因而常采用原子质量单位  $u$  计量, $u$  定义为 $^{12}\text{C}$  原子质量的  $1/12$ 。原子核内含有不同中子数的相同元素称为同位素,同位素有相同的电子层结构,但因中子数不同,因而有不同的质量。

电子衍射实验表明,电子、质子等实物粒子具有粒子和波动的二重性。即是说,质量为  $m$  的粒子以匀速  $v$  运动,它便具有能量  $E$  和动量  $p$ ,同时和这一运动着的粒子相关的波具有频率  $f$  和波长  $\lambda$ ,且

$$E = mc^2 = hf, \quad p = mc = h/\lambda \quad (1-1)$$

式中  $c$  为光速,  $h$  为普朗克(Planck)常数。

量子力学认为,物质的“粒子”(电子、质子等)具有粒子和波动的二重性,这种物质波的强度不代表由粒子组成的媒质的密度大小,而认为物质波在空间某点的强度与粒子在该点出现的几率成比例。电子出现几率最大的狭窄区域通常被看成是电子运动的轨道。

量子力学认为,对粒子的定常运动,物质波可用薛定谔(Schrodinger)方程来描写:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-2)$$

式中  $\psi$  为波(幅)函数,  $E$  为总能量,  $V$  为势能。  $|\psi|^2$  表示物质波的强度,和粒子在某点出现的几率成比例。研究表明,只对  $E$  的一些相互分离的特殊值,方程(1-2)对  $\psi$  才有解。这意味着电子在原子内部占据着不连续的能级,每个电子具有一个特定的能量,相互之间存在能量差。每个原子中最多只有两个电子具有相同的能量。

研究还表明,电子的能级由前 3 个量子数决定,而第 4 个量子数表示电子的自旋性质。

(1) 主量子数  $n$  它表示电子所处的量子壳层,  $n$  取正整数值 1、2、3、4、5、6、7,通常记为 K、L、M、N、O、P、Q。电子的能量主要取决于主量子数。

(2) 角量子数或副量子数  $l$  它标志着电子运动的角动量。在主量子数为  $n$  的量子壳层中,角量子数  $l$  可取值  $0 \sim (n-1)$ ,通常用小写英文字母表示:  $l=0$ , s 能级;  $l=1$ , p 能级;  $l=2$ , d 能级,  $l=3$ , f 能级。对现有的元素,目前只有 s、p、d、f 能级。

(3) 磁量子数  $m$ , 它给出每个角量子数的能级或轨道数。磁量子数取值由  $-l$  到  $l$ , 共  $2l+1$  个。

(4) 自旋量子数  $m_s$ 。根据泡利(Pauli)不相容原理,在每一轨道上只允许存在两个自旋方向相反的电子,因子  $m_s$  规定为  $+\frac{1}{2}$  和  $-\frac{1}{2}$ ,以反映不同的自旋方向。因此,原子中不可能有 4 个量子数完全相同的两个电子同时存在。

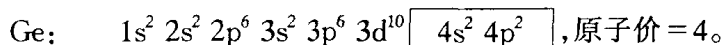
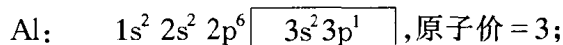
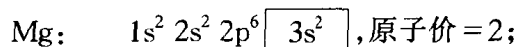
常用简化符号记法来表示原子的结构,即将主量子数的数值、角量子数的小写字母和轨道电子数目(作上角标)组合在一起,表示原子的结构。如原子序数为 11 的钠原子表示为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ,意为第一电子壳层  $n=1$  时,在  $l=0$  的轨道上有两个电子;第二壳层  $n=2$  时,在  $l=0$  的轨道上有两个电子,  $l=1$  时,  $m = -1, 0, 1$  三个轨道上分别各有两个电子;第三壳层  $n=3$  时,  $l=0$  的轨道上有一个电子。原子序数为 32 的锗表为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 。表 1-1 给出了所有元素的电子结构。

电子在原子核外的排列,总是由能量最低的轨道排起,逐次往能量较高的轨道排列。主量子数愈大,电子的能级愈高;主量子数相同时,角量子数愈大,能级愈高。但是相邻电子壳层之间可能出现能级交错的情况,从而电子可能在  $n$  层未填满的情况下便填充到下一个  $n+1$  壳层,特别是对原子序数较大,  $d$  和  $f$  层开始被填充的情况更是如此。例如原子序数为 26 的铁原子具有结构  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ,而不是  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$ ,即在第二电子壳层未填满的情况下便填充到第四壳层了。

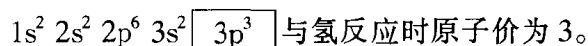
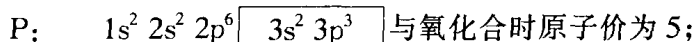
## 2. 原子价

原子价表示和其它元素化合的能力,它主要是由最外电子壳层中 s 和 p 能级中的电子数决

定的。例如



但是,实际表现的原子价也和化学反应的性质有关,如



如元素的原子价为 0,即无电子参与化学反应,属惰性元素,如氩: $1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^2 3p^6}$ ,最外层已填满 8 个电子。其它非惰性元素也倾向于或者填满其外壳层 sp 能级的 8 个电子,或让其全空着。如铝: $1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^2 3p^1}$ ,容易放弃 3 个外层的电子,使 sp 能级空出来,因而呈现正电性;又如氯: $1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^2 3p^5}$ ,容易捕获一个电子而使 sp 能级充满 8 个电子,因而呈现负电性。

还需指出,高原子序数的元素,由于外层电子离原子核较远,原子核对这些电子的吸引力不够强,因而也会出现弱的负电性。

表 1-1 元素的电子结构<sup>①</sup>

原子序数	元素	K		L		M			N				O			P				Q
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
		s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s p d f	s	p	d	f	s	p	d	f	s			
1	H	1																		
2	He	2																		
3	Li	2	1																	
4	Be	2	2																	
5	B	2	2	1																
6	C	2	2	2																
7	N	2	2	3																
8	O	2	2	4																
9	F	2	2	5																
10	Ne	2	2	6																
11	Na	2	2	6	1															
12	Mg	2	2	6	2															
13	Al	2	2	6	2	1														
14	Si	2	2	6	2	2														
15	P	2	2	6	2	3														
16	S	2	2	6	2	4														
17	Cl	2	2	6	2	5														
18	Ar	2	2	6	2	6														
19	K	2	2	6	2	6	1													
20	Ca	2	2	6	2	6	2													
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2												
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2												
23	V	2	2	6	2	6	3	2												

续表

原子序数	元素	K		L		M			N				O				P				Q
		1		2		3			4				5				6				7
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f	s	
24	Cr	2	2	6	2	6	5 <sup>②</sup>	1													
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2													
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2													
27	Co	2	2	6	2	6	7	2													
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2													
29	Cu	2	2	6	2	6	10 <sup>②</sup>	1													
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2													
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1												
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2												
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3												
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4												
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5												
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6												
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6				1								
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6				2								
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1			2								
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2			2								
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4 <sup>②</sup>			1								
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5			1								
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6			1								
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7			1								
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8			1								
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10 <sup>②</sup>											
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10			1								
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2								
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	1							
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	2							
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	3							
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	4							
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	5							
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6							
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6			1				
56	Ba	2	2	6	2	6	10		2	6	10		2	6			2				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6	1		2				
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2 <sup>②</sup>		2	6			2				
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3		2	6			2				
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4		2	6			2				
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5		2	6			2				
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6		2	6			2				
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7		2	6			2				
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7		2	6	1		2				
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9 <sup>②</sup>		2	6			2				
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10		2	6			2				
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11		2	6			2				

续表

原子序数	元素	K		L		M			N				O				P				Q
		1		2		3			4				5				6				7
		s	s p	s p	p d	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s p d f	s p d f	s									
68	Er	2	2 6	2 6	10	2 6	10 12	2 6		2		2		2							
69	Tm	2	2 6	2 6	10	2 6	10 13	2 6		2		2		2							
70	Yb	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6		2		2		2							
71	Lu	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	1	2		2		2							
72	Hf	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	2	2		2		2							
73	Ta	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	3	2		2		2							
74	W	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	4	2		2		2							
75	Re	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	5	2		2		2							
76	Os	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	6	2		2		2							
77	Ir	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	7 <sup>②</sup>	2		2		2							
78	Pt	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	9	1		2		1							
79	Au	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	1		2		1							
80	Hg	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2		2		2							
81	Tl	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2	1	2		2							
82	Pb	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2	2	2		2							
83	Bi	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2	3	2		2							
84	Po	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2	4	2		2							
85	At	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2	5	2		2							
86	Rn	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2	6	2		2							
87	Fr	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2	6	1		2						1	
88	Ra	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2	6	2		2						2	
89	Ac	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2	6	1		2						2	
90	Th	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2	6	2		2						2	
91	Pa	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	2 <sup>②</sup>	6	1		2						2	
92	U	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	3	6	1		2						2	
93	Np	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	4	6	1		2						2	
94	Pu	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	6	6			2						2	
95	Am	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	7	6			2						2	
96	Cm	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	7	6	1		2						2	
97	Bk	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	9	6			2						2	
98	Cf	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	10	6			2						2	
99	Es	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	11	6			2						2	
100	Fm	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	12	6			2						2	
101	Md	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	13	6			2						2	
102	No	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	14	6			2						2	
103	Lr	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	14	6	1		2						2	
104	Rf	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	14	6	2		2						2	
105	Ha	2	2 6	2 6	10	2 6	10 14	2 6	10	14	6	3		2						2	

① 是 Laurence S. Foster 设计的。

② 参考数字。

## § 1-4 周 期 表

由于电子在原子核外排列的周期性,使得元素的性质也呈现出周期性,因此根据元素在周期表(见附录)中的位置,便可大体估计出该元素的性质。周期表具有下述特点:

### 1. I A 到 VI A 元素

周期表中的行对应于量子壳层或主量子数,例如锂到氖,主量子数  $n$  都为 2,而钠到氩  $n = 3$ 。周期表中的列给出  $sp$  能级中的电子数,相当于常见的原子价。如锂、钠、钾都是 1 价,而氟、氯、溴则是 7 价或 -1 价。最右边的 0 列代表惰性气体。同一列的元素称为同族元素,同一族的元素,其原子的化学特性和电子特性都相似。

### 2. III B 到 VIII B 元素

这些行内的元素,外层具有价电子,但内层能级都是随原子序数的增加而逐渐填满的。例如第 4 行中的第一组过渡族金属由钪到锌,在  $N$  壳层中都含有价电子,但  $M$  壳层中的  $3d$  能级却未填满,其电子结构如表 1-2。

表 1-2 过渡元素的电子组态

族	元 素	电 子 组 态
III B	Sc	$\cdots 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
IV B	Ti	$\cdots 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
V B	V	$\cdots 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
VI B	Cr	$\cdots 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
VII B	Mn	$\cdots 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
VIII B	Fe	$\cdots 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
VIII B	Co	$\cdots 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
VIII B	Ni	$\cdots 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

随后几行的情况相似:钇系的  $4d$  能级,镧系的  $5d$  能级和锕系的  $5f$  能级都是逐渐填满的。这几个系中的元素具有类似的性质。

### 3. I B 和 II B 元素

这两列中的元素有着稳定完整的内壳层,外层有 1 或 2 个价电子。稳定的内壳层有助于把外层电子牢固地束缚在原子核上,因而性能较稳定。例如铜: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$   $3d^{10} 4s^1$ ,  $3d$  层是填满的,有助于把  $4s$  层的电子束缚在原子核上。同时,由于  $4s$  层的电子能级和  $3d$  层的电子能级相近,因此铜除能释放  $4s$  层的电子外,还能再释放  $3d$  层一个电子而形成  $Cu^{2+}$  离子。

## § 1-5 原 子 键

在惰性气体元素的轨道中填满了电子,因而是最稳定的电子结构。非惰性元素的原子轨道是未填满的,但当众多原子相互作用时,将会采用几种方式使外层电子的排列达到和惰性气体相同的稳定的电子结构,使原子稳定地结合在一起。使原子稳定地结合在一起的力称为“原子键”。根据核外电子相互作用的方式,可把原子键分为金属键、共价键、离子键和分子键,前三种键又称

化学键或主价键,后一种键也称为物理键或次价键。

### 1. 金属键

金属元素的外层电子数仅为 1、2 或 3 个,这些电子和原子核的结合相当松散,易于失去。金属中原子的外层电子离开各自的原子核,形成一个围绕原子的“电子云”。这时价电子不属于任何特定的原子核,而是在电子云中自由地运动,成为与多个原子核心相关的电子。通过相互吸引,带正电的原子核与电子便结合在一起,形成很强的金属键(图 1-1)。金属键使离子(失去价电子的原子)规则地排列,并尽可能地密切排列。金属键无方向性,变形时只使金属键改变方向,而不使键破坏,这使金属具有很好的塑性。在外加电场作用下,电子云中电子很容易运动,故具有高导电率。

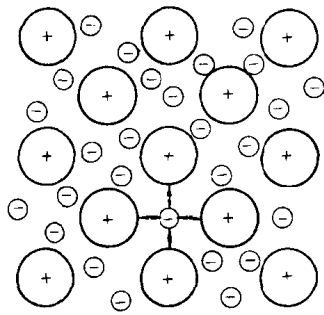


图 1-1 电子云和金属键

### 2. 共价键

共价键的特点是两个原子要共享部分电子。许多陶瓷和聚合物材料是完全通过共价键结合的。一个 4 价的硅原子和周围 4 个硅原子共享其外层中的电子,使其  $sp^3$  层填满 8 个电子而成稳定结构。每一个公有电子代表一个共价键,所以每一硅原子通过 4 个共价键与 4 个邻近原子结合(图 1-2a)。这种结合具有明确固定的方向,每一硅原子处于四面体的中心,与周围 4 个硅原子结合,共价键之间的夹角约为  $109^\circ$ (图 1-2b),电子位于这些共价键附近的几率远高于位于其它地方的几率。

共价键的结合是很强的,且具方向性,具有高的熔点和硬度,由这种方式结合的材料,其塑性和导电性都很差,只有破坏共价键才能使物体产生永久变形和使电子运动而产生电流。

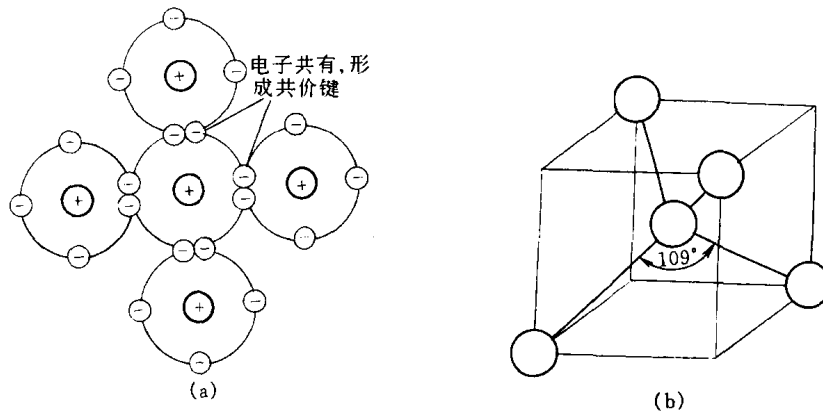


图 1-2

(a) 硅原子通过 4 个共价键和邻近 4 个原子结合成稳定结构

(b) 硅原子共价键的三维图示,每一硅原子处于四面体中心,与相邻原子组成夹角约为  $109^\circ$  的共价键

### 3. 离子键

离子键发生在金属和非金属元素之间。非金属原子外层有较多的电子,故易于捕获少量电子填满  $sp^3$  层而成为稳定的电子层结构,整个原子成为带负电的阴离子;金属原子外层的电子数不多,易于失去电子而外层空缺,形成带正电的阳离子。于是带相反电荷的离子相互吸引而形成

离子键。图 1-3 表示氯化钠中的离子键。外力作用到 NaCl 晶体上时,离子便偏离原来的平衡位置,部分地由于这个原因,离子键形成的材料是脆性的。由于离子键材料导电时是以整个离子运动的方式进行的,故导电性很差。由这种键构成的材料具有高的熔点和较高的硬度。许多陶瓷和矿物至少部分地是靠离子键结合的。

应当说明,大多数材料虽然可能以某种结合方式为主,但往往是上述三种主要键合机制联合结合的。

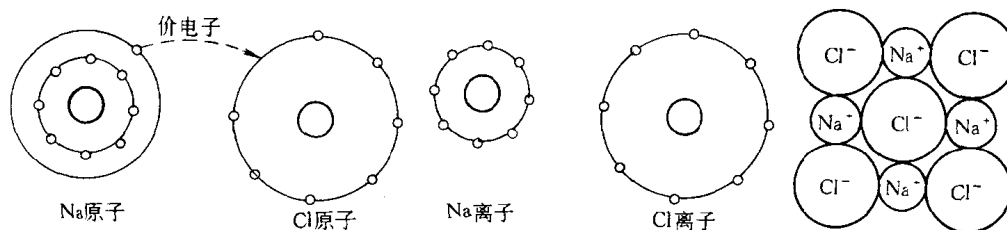


图 1-3 钠原子失去价电子形成钠离子,氯原子吸收价电子形成氯离子,正负离子吸引形成离子键

#### 4. 分子键

分子键也称范德瓦尔斯(Van der waals)键,它是通过弱静电吸引的方式使分子或原子团连结在一起的键合机制。所谓范德瓦尔斯力包括定向力、诱导力、色散力和氢键。一些非对称分子,如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等,分子的正电中心和负电中心不重合,形成有电偶极矩的极性分子,相互间有静电作用,产生“定向力”。在定向力中,氢键须特别强调,氢键是氢原子和某些原子结合时产生的,是自然界较普遍存在且是一种最强的分子键。图 1-4 表示  $\text{H}_2\text{O}$  分子间的氢键。

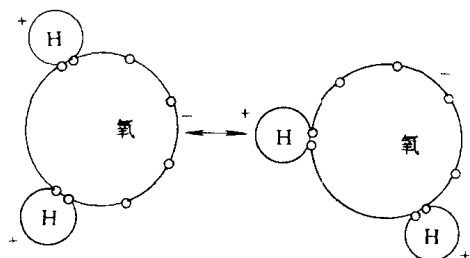


图 1-4  $\text{H}_2\text{O}$  中的氢键

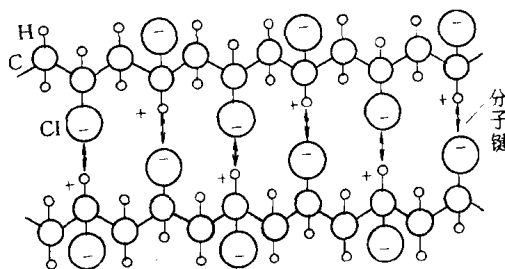


图 1-5 在聚氯乙烯中,链之间是分子键的弱结合

当非极性分子与极性分子接近时,非极性分子会产生诱导电偶极矩,从而极性分子和非极性分子间产生诱导力。许多气体分子,如  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等虽是对称的,即正电中心和负电中心在长时间内的平均值是重合的,但电子的运动和原子的振动却使正电和负电中心发生瞬时不重合,从而产生瞬时电偶极矩,它们相互之间的作用产生色散力。聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、顺丁橡胶、异戊橡胶分子间等主要也是色散力。

聚氯乙烯等热塑性材料,主键是共价键,但在许多聚氯乙烯线性长链状分子之间是较弱的分子键。虽然链本身是脆性的,但链与链之间的滑动只须破坏分子键,从而使之可产生很大的变形(图 1-5)。



## §1-6 原子间距

前面讨论原子结构时,指出核外电子被原子核吸引住,但当众多的原子在空间排列在一起时,核与核之间及电子相互之间存在斥力。原子间的平衡距离便是引力和斥力相等的距离。为简化讨论,通常用离子键来说明材料中引力和斥力的平衡。

### 1. 库仑力

两个点电荷间的库仑(Coulomb)力  $F_C$  可表为

$$F_C = -k_0(Z_1q)(Z_2q)/d^2 \quad (1-3)$$

式中  $Z_1$  和  $Z_2$  是原子价数(+或-),  $q$  是电子的电量,  $q = 0.16 \times 10^{-18} \text{C}$ ,  $k_0$  为库仑,在SI单位制中  $k_0 = 9 \times 10^9 \text{ V}\cdot\text{m}/\text{C}$ ,  $d$  为点电荷间距离。

### 2. 原子斥力

原子间的斥力  $F_R$  可表为

$$F_R = -bn/d^{n+1} \quad (1-4)$$

式中  $b$  和  $n$  为经验常数,在离子固体中  $n \approx 9$ 。由平衡方程

$$F_C + F_R = 0 \quad (1-5)$$

可自然导出平衡距离。图1-6a定性表示这种引力、斥力和原子间距的关系,合力为零的点代表平衡位置。

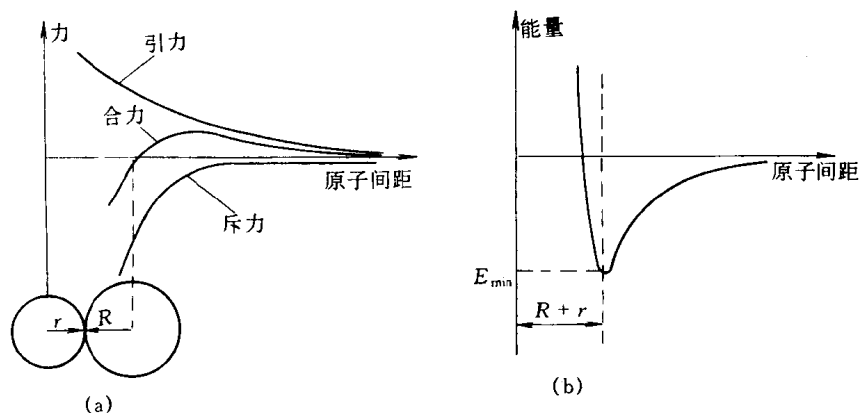


图1-6 原子间作用力和能量与原子间距的关系

### 3. 键能

设两个原子相隔无穷远时,其能量为零,则当两原子距离为  $a$  时,其能量可表为

$$E = \int_{\infty}^a (F_C + F_R) da, \quad E_{a=\infty} = 0 \quad (1-6)$$

在平衡位置处合力为零,所以此点能量取极小值(图1-6b)。能阱深度  $E_{a=\infty} - E_{min}$  代表键能,表示两个原子由无穷远相互接近,到平衡位置所应放出的能量。

四种原子键键能的量级见表1-3。