

TB125-43
4

高等学校教学用书

新型材料导论

东北工学院 李 见 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
新型材料导论
东北工学院 李 见 主编

冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街崇文门北巷39号)

新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 13 3/4 字数 319 千字

1987年11月第一版 1987年11月第一次印刷

印数00,001~6,400册

统一书号: 15062·4626 定价2.30元

ISBN 7-5024-0032-X/TG·5

序

本书是为从事材料研究,或在其专业工作中需要对各类材料有深广知识的各专业的大学生和研究生准备的选修课教材。由于历史的原因,我国从事材料科学与材料工程工作的技术人员,乃至教学人员多偏攻一个方面,而且多数是偏于传统的金属材料。然而,目前在基础材料的生产中,非金属材料所占的比重日益增大。在许多极重要方面,金属已被新的非金属材料所取代,而且这一趋势还在发展中。多年以来,本书作者就企图为现在的所谓“材料专业”学生组织一本书,并为之开设一门选修课,将材料科学与材料工程的发展现状,特别是各种新型材料的发展动向,介绍给“材料专业”以及与材料有密切关系的各专业学生。本书作者深信,在这些学生中的许多人,将从事金属或非金属材料的研究,或在工作中将不得不面临选用材料的问题。但愿这本小书能够有助于学生对各类基础材料树立较全面的了解。

本书的几名合作者中多半是从事金属材料教学工作的教师,他们对传统的金属材料的研究与教学虽有较丰富的经验,但对于近代发展起来的各种新型材料的了解却难称精深。但是,作者很愿逐渐完善本书,因此希望读者随时对书的内容和编排提出意见。本书各章的执笔人分别为:

第1章:李见;

第2章,第3章:郝士明;

第4章,第5章:杨大智;

第6章,第7章:何开元;

第8章,第9章:孙祥云;

第10章:窦士学;

第11章,第12章,第13章:王君超;

第14章,第15章:李见。

中国科学院金属研究所李依依同志们曾审阅了本书的原稿,编者在此向他们表示感谢。

对任何部分的意见可以向主编人(李见)或各章的执笔人提出,以利于今后的修改和补充。

编 者

1986. 12

目 录

1 绪论	1
1.1 对材料性能的一般考虑	1
1.2 固体中原子与分子间的结合	5
1.3 分子中的原子	7
1.4 次级键	8
1.5 原子间距	9
1.6 材料种类	10
I 金属材料的新发展	12
2 低合金钢和超高强钢	13
2.1 钢的强化机制	13
2.2 低合金高强度钢	16
2.3 超高强钢	21
3 超塑性合金	26
3.1 超塑性的特征	26
3.2 超塑性合金的种类	27
3.3 超塑性合金的应用	31
4 钛及钛合金	33
4.1 钛的同素异构现象及其合金化	33
4.2 钛合金的组织 and 相变特点	37
4.3 钛合金的热处理工艺	42
4.4 钛合金的抗腐蚀能力	45
5 形状记忆合金	47
5.1 热弹性马氏体的相变特征	47
5.2 形状记忆效应的基本原理	48
5.3 形状记忆合金的晶体结构	50
5.4 形状记忆合金的实例	53
5.5 形状记忆合金的力学性能	56
5.6 形状记忆效应和相变超弹性 (伪弹性)	57
5.7 形状记忆合金的阻尼	59
6 超导材料	62
6.1 引言	62
6.2 超导体的电磁特性	62
6.3 超导体的相变	63
6.4 两类超导体	64
6.5 超导电性的微观起源	64
6.6 超导材料	66
6.7 超导材料的应用	75

7 非晶及微晶合金	77
7.1 非晶态合金的形成和制备	77
7.2 非晶态结构	79
7.3 非晶态合金特性	80
7.4 微晶材料	83
7.5 非晶及微晶合金的应用	84
I 新型陶瓷材料	86
8 氮化硅和碳化硅陶瓷	87
8.1 氮化硅的合成	87
8.2 氮化硅的致密化	88
8.3 氮化硅的相关系	91
8.4 氮化硅的显微结构	100
8.5 氮化硅的性能和应用	102
8.6 碳化硅陶瓷	103
9 增韧氧化物陶瓷	110
9.1 部分稳定氧化锆 (PSZ) 及其显微结构	110
9.2 四方相的保持	113
9.3 应力诱发的相变对断裂韧性的贡献	116
9.4 Y-PSZ和加氧化铝的系列	118
9.5 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (CeO_2) 系	122
10 新型功能陶瓷材料	124
10.1 导电陶瓷	124
10.2 压电陶瓷	126
10.3 快离子导体陶瓷	130
10.4 磁性陶瓷材料	136
10.5 光学陶瓷材料	139
10.6 陶瓷系传感器材料	142
II 高分子材料	149
11 高分子材料概述	151
11.1 高聚物的结构	151
11.2 高聚物的力学性能	158
11.3 高聚物的结构与物性的关系	160
11.4 高聚物结构与热力学、动力学关系	162
12 工程高分子材料	165
12.1 工程塑料	165
12.2 胶粘剂	168
12.3 高分子涂料	171
13 功能高分子材料	178
13.1 液晶材料	178
13.2 压电高分子材料	182
13.3 导电性高分子材料	185

IV 复合材料	187
14 复合材料概述	188
14.1 复合材料的力学行为	188
14.2 复合材料性能的各向异性	189
14.3 界面应力	190
15 新型复合材料	191
15.1 纤维增强的金属基复合材料	191
15.2 非金属基复合材料	200
15.3 纤维强化复合材料研究的新进展	203

1 绪 论

材料与人类生活的各个方面都密切相关，人类文明史的所谓石器、铜器、铁器时代就是按生产活动中起主要作用的材料划分的。材料对科学技术的发展，对国家的安全都有着关键性的作用。

各种材料，按其性能的不同，可以用于结构、机器、装置或其他产品中。材料除包括金属、陶瓷、高分子材料、玻璃、砂子、石头等外，还包括各种各样的复合材料。基础科学所取得的成就和丰富的实践经验以及社会发展的需要，促进了材料科学与材料工程的高速发展。材料科学是研究各种材料的成分、结构与性能间关系的科学；而材料工程则是指运用理论知识与经验知识，为满足各特定需要而发展、制备、改进各种材料的工艺技术。材料科学与材料工程之间很难划出明确的界限。

工程人员的任务在于把各种材料与能量组合成有用的产品。在工作时，工程人员首先要根据具体条件选择具有最佳性能的材料。材料的电学、热学、力学性能等的含义与表达方法是讨论结构与性能间关系的基础。本章首先对各种重要性能作简要说明。

1.1 对材料性能的一般考虑

一切搞应用科学的科学家和工程技术人员，都很关心材料的使用性能。不管做什么产品，工程师们必须对其所推荐使用的材料的性能与特性有深入了解。

在选择材料时，设计者必然考虑到的性能有强度、导电或导热性、密度以及其它性能等。另外，设计者必然要考虑到加工和使用时材料的行为、以及制造成本和材料来源。新设计的产生往往取决于新材料的出现。例如，晶体管的生产只有出现了半导体材料之后才有可能；激光技术的发展需要新的晶体与玻璃；高效率的燃气轮机的设计，需要有能在更高温度下耐用的材料作涡轮叶片等等。

现有材料的种类成千上万，任何一个工程师或科技人员不可能熟悉所有这些材料的细节，也不可能掌握所有的发展动向，但必须对涉及各种材料性能的基本原理有很好的理解。对工程师与科技人员来说，最重要的原理乃是：材料的性能源于材料内部结构。这就好象一台电视机的运行状况取决于它的各个元件、设计与电路。如果要对其进行有效的修理，就必须懂得其内部的电路。如果要改进设计或改进演示质量，首先必须了解每个电路元件的特性。

材料必须经加工后才能满足技术规范的要求。因此，材料的加工性能是很重要的。强度高的材料往往很难塑性变形，脆性材料更是如此。

在许多情况下，加工的作用不仅是改变材料的外形。制造过程常会改变材料的性能。例如，经冷拔后的钢丝发生了加工硬化，但损害了电导性，作为导线的钢丝当然不欢迎这种强化；与此相反，作为轮胎强化筋的钢丝却利用了这种强化方法。变形后性能的改变是内部结构发生改变的结果。

热过程，即各种热处理或受热历史，会影响材料的内部结构。我们的目的是了解结构变化的本质以便采用合适的加工方法。

只要其内部结构不发生变化,在服役期中材料的性能就不会改变。然而,如果服役条件能改变材料的内部结构,就应想到材料性能会相应地改变。例如,露放在光和空气中的橡皮会逐渐老化;在周期性负荷下金属会发生疲劳破断;超音速飞机中许多部件不能采用铝;半导体不能受辐照等等。所以工程师和科技人员不仅要考虑到材料的原始性能,而且要想到可能改变材料内部结构的服役条件。

在对任何一种材料作出评价时,通常最主要的是评价材料的性能,其中包括加工性能与使用性能。下边对几种最主要的性能指标作简要说明。

1.1.1 电学性能

电导率 表明材料(金属或半导体)在电场中传递电荷的能力。载流子数目 n ,每个载流子的电荷 q 以及载流子的迁移率(能动性) μ 决定了材料的电导率 σ 或电阻率 ρ

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \mu q n$$

在金属或以电子为载流子的半导体中,每个载流子的电荷为 $0.16 \times 10^{-18} \text{C}$ (库仑)。迁移率可看作是电场 ε 所造成的载流子的漂移速度 $\bar{v}$ 。电场的单位为 V/m ,载流子漂移速度的单位为 m/s ,则

$$\mu = \frac{\bar{v}}{\varepsilon}$$

可见迁移率应表达成 $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。

电阻率既然是材料的一种性能,因而与材料形状无关。对一均匀的几何形状来说,从其电阻率可得出电阻 R

$$R = \rho L / A$$

式中, L 是长度, A 为横截面积。

介电性 绝缘体虽不传导电荷,但在电场中并非不发生反应。如相隔距离为 d 的两块电极板之间加一电压 E ,此时电场即为伏特梯度

$$\varepsilon = \frac{E}{d}$$

若两板之间无任何物质,则每板上的电荷密度 D_0 与电场 ε 成比例。电场强度的每一伏/米对应于电极板上每平方米 $8.85 \times 10^{-12} \text{C}$ 电荷。所以有

$$D_0 = (8.85 \times 10^{-12} \text{C/V} \cdot \text{m}) \varepsilon$$

因为电子电荷为 $0.16 \times 10^{-18} \text{C}$,上述电荷密度每 V/m 需要 55×10^6 电子。如果在两电极板之间有材料 m ,电荷密度可能由 D_0 增到 D_m 。这个比率 D_m/D_0 即为材料的相对介电常数 ε_r 。

$$\varepsilon_r = D_m / D_0$$

相对介电常数总是大于1.0,因为在电场中的材料内部的电子或正负离子发生了位移。

1.1.2 热学性能

比热 它关联着热容量与温度,热容量是能量大小的表征,温度是热运动强烈程度的表征。在不发生体积变化的情况下,比热是每 $^\circ\text{C}$ 热容量的变化。

材料的各种相变热是很重要的。如熔化热与气化热分别为固体熔解成液体以及液体蒸发为气体所需的热量。固体中发生的由一种固态转变为另一种固态的相变也有热容量的变化。

热膨胀 它反应了受热时材料内部原子的热运动的强度的增大。近似地说，长度的增加 $\Delta L/L$ 与温度增高 ΔT 成比例

$$\Delta L/L = \alpha_l \Delta T$$

更精确的试验表明，膨胀系数 α_l 随温度的升高一般略有增大。

体膨胀系数 体膨胀系数 α_v 将体积变化 $\Delta v/v$ 与温度变化 ΔT 以与上述相同的方式关连起来。 α_v 是 α_l 的3倍。

热导率 热导率 κ 是关连热流密度 q 与温度梯度 $\Delta T/\Delta X$ 的比例系数

$$q = \kappa \left(\frac{T_2 - T_1}{X_2 - X_1} \right)$$

热导率本身也是对温度敏感的常数。然而，与热膨胀不同的是，在室温以上随温度上升而减小。发生相变时，材料的热导率发生突变。

1.1.3 力学性能

材料受力时发生形变，应变 e 是每单位长度的形变量，应力 σ 是单位面积的受力。由于力沿形变方向作用，形变时材料吸收了能量。强度是使材料破断所需的应力大小的量度；塑性就是在破断前发生的永久形变量；韧性则是指破断时材料所吸收的能量。

设计者们对这些力学性能给出了各种各样的规范。例如，对于管道钢一般规定高的强度，有时也须要高塑性以增大韧度。因为强度与塑性往往不相容，工程师们必须在二者之间作出平衡。

弹性模量（杨氏模量） 这个性质对于许多材料来说是极为重要的，可以说，使材料弹性地伸长一倍所需的应力为弹性模量 E 。

$$E = \sigma / e$$

下边将看到，弹性模量乃是原子间结合力的量度。应该充分注意这一性质，因为它直接关系到结构的刚度。

应力超过一定限度之后，材料将发生塑性形变。在材料的加工中，这一性能是必要的，通过材料的塑性形变可以将其加工成各种形状。在产品设计中，一般应防止在使用时发生塑性形变，所以必须在不超过弹性限的应力下使用。

塑性（范性） 它是材料断裂前发生的范性形变总量，可以用伸长率或面缩率表示。前者是指拉断时试样长度增加的百分率 $(L_p - L_0)/L_0$ 。其中 L_0 与 L_p 分别为试样受力前和拉断时的长度。然而，由于塑性延伸通常较多地集中在试样的颈缩部位，所以延伸率受试样长度的影响。

塑性的另一量度是断口处的横截面收缩率 $(A_0 - A_p)/A_0$ 。由于面缩率不受试样长度的影响，所以一些工程人员更愿意采用它作为塑性的量度。同时，它还可以用来确定断裂的真应力。伸长率与面缩率之间不存在精确的关系，因为塑性形变可能高度局部化。当然，塑性良好的材料其伸长率与面缩率必然都较大。对脆性材料来说，二者都等于零或接近于零。图1-1中表明了几种性能的含义。

强度 包括屈服强度 σ_s 与抗张强度 σ_b 。前者指材料抗拒塑性形变的能力；后者是指拉断试样所需的最大应力。然而，失效（不一定断裂）往往采取其它形式，如无线电铁塔中的一根角铁，如果发生弯曲就已失效，因为它可能造成铁塔倒塌。既然弯曲意味着塑性形变，故塔的结构件受力应低于角铁的屈服应力 σ_s 。然而，对无线电塔的固定拉线来说，

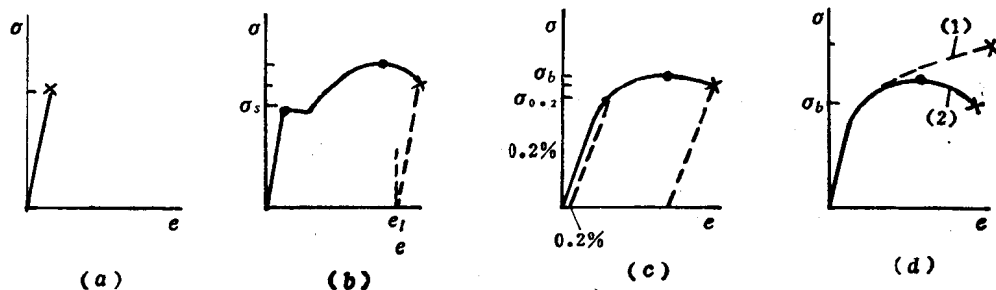


图 1-1 应力-应变图

(a) 无塑性变形的脆性材料 (如铸铁); (b) 有屈服点的塑性材料 (如低碳钢); (c) 无明显屈服点的塑性材料 (如铝); (d) 真应力-应变曲线 (1) 与名义的应力-应变曲线 (2)

即使应力超过屈服强度而产生了塑性形变, 也不会造成失效, 因此, 在设计中所考虑的应是不发生破断的最大应力, 而不必担心超过屈服强度。

韧性 材料发生破断所需能量的量度。能量等于力与距离的乘积, 单位是焦耳 (或 $\text{kg}\cdot\text{m}$), 它与应力-应变曲线下方的面积密切相关。当强度相同时, 塑性好的材料的破断比塑性差的材料需要较多能量, 也就是韧度较大。标准化的Charpy与Izod试验是常用的测量材料韧度的方法。因为韧度还取决于应力集中几何学特点, 所以应注意分辨所用的试验方法。

1.1.4 各种性能的表达

某变量对某一性能的影响常用简单而明确的图示法作定性表达。得到关于性能的定量数据很重要, 但实验室的与工业的数据往往较为分散, 例如图1-2表明在室温下对钢的50个试样测出的韧度的分布带, 这是在试样与试验方法完全相同的情况下得出的数据。韧度的差异产生的原因是: (1) 试样内部存在的未测出的差异; (2) 试样制备中的微小差异; (3) 试验过程的微小差异。

由于数据的分散性, 通常报导的只是其平均值或中位值。例如图1-3中指出了21个强度值的平均值与中位值分别为20.7MPa和20.9MPa。虽然平均值 $\bar{X}$ 与中位值 $\bar{M}$ 很接近, 但并不相同。

平均值或中位值不能使工程人员满意, 因为还不知道强度的范围, 因此还需说明标准偏

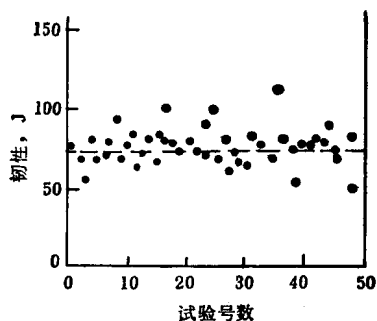


图 1-2 一种碳钢在室温作出的冲击韧性的分布图

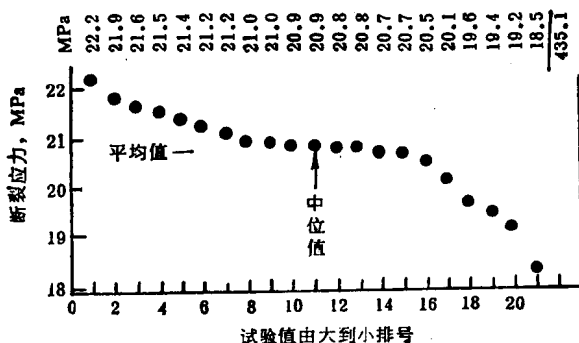


图 1-3 实验数据的分布区
注意: 平均值不同于中位值

离。标准偏离 ($St.D$) 是分散度的一个统计量度。其计算如下:

$$St.D = \sqrt{\Sigma(X_i - \bar{X})^2 / (n-1)}$$

式中 $\bar{X}$ 是平均值; X_i (i 为 n 以下数) 为单个值。在实践中, 当数据多到显示正态分布律时, 标准偏离的含义为大约2/3的结果处于 $\pm St.D$; 统计数据 的5% 处于 $\pm 2St.D$ 之外。

例如, 按大小顺序排列在图1-3中的某种塑料的21个试样的破裂应力的实验数据的中位值 $\bar{M}$ 为第11个点 (即中间的点) 的值为20.9MPa, 而平均值 $\bar{X}$ 为

$$\bar{X} = \Sigma X / 21 = 20.7 \text{ MPa}$$

而其标准离差为

$$St.D = \sqrt{\Sigma (X - \bar{X})^2 / 20} = \sqrt{16.79 / 20} = 0.9 \text{ MPa}$$

图1-3中的数据具有典型的统计偏差, 21个数中有14个处于 $20.7 \pm 0.9 \text{ MPa}$ 范围之内。中位值略高于平均值是因为实验数据较低时, 分散度较大之故。

1.2 固体中原子与分子间的结合

材料中原子或分子之间的结合方式和结合力的大小在极大程度上决定着材料的性能。原子的电子结构决定了原子之间的吸引力。惰性气体与其他原子的吸引力很小是因为它们价电子轨道上有稳定的电子排列 (8 或 2 个), 并且不存在因质子数与电子数不平衡而造成的净电荷。而多数元素为达到外层较稳的 8 电子组态必须通过以下方法: (1) 得到电子; (2) 释放电子; (3) 共享电子。前两种方式产生负或正离子, 不同电荷的离子之间存在库仑引力。在第三种方式中, 为了有效地共享电子, 原子之间需要密接。这三种结合方式属于强结合, 断开这几种键约需要 500 kJ/mol 的能量。另外还有较弱的结合, 小于 40 kJ/mol , 当其成为唯一接合力时才显得重要。

离子键结合的材料可能是很稳定的, 尤其存在多价离子时。例如由 Mg 与 O 形成 MgO 时, 放出能量为 570 kJ/mol , 因此 MgO 的熔点高达 2800°C 。

共价键中的电子被两相邻原子所共享。图1-4中 (a) 与 (b) 是表明 C 原子共享价电子的图示。(a) 中的小黑点代表价电子。然而, 电子不可能处于某个精确位置而不发生变动。(b) 是另一种较接近精确的描述方法, 图中的影区空间为共有电子对出现几率最大的区间。共价键的原子间的强结合力从钻石可知。钻石是自然界最硬的材料, 而它完全由 C 原子组成, 每个 C 原子有 4 个价电子, 这些价电子分别与一相邻原子的价电子之一组成价电子对, 这个电子对则为两相邻原子所共享, 这样就形成了由共价键结合起来的三维点阵 [图1-4 (b)], 钻石不但很硬, 而且熔点高达 3000°C 以上。

一般说, 共价键是形成于二特定原子之间, 称为空间定向键, 因而是有方向性的。

共价键的空间定向性的一个例外出现在具有苯环的化合物中, 图1-5是其图示。每个 C 原子中有一个电子 (共 6 个) 发生脱位, 这六个电子在一个环的任何位置出现的几率相同。

金属键可以用上述脱位电子的概念表述。首先分析石墨中 C 原子层中价电子的状态 (图1-6)。 C 原子层中存在脱位电子 (也有处于特定原子对之间的电子对)。脱位电子在电场作用下可以在层中运动。事实上在层的两端分别放置正和负极, 就将有电流流过。

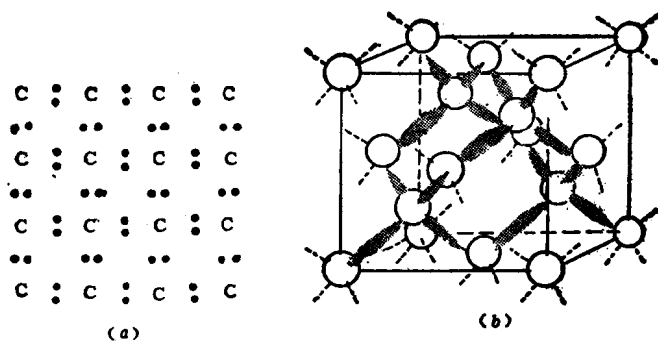


图 1-4 钻石结构,共价键说明钻石的高硬度

(a) 二维图示; (b) 三维图示

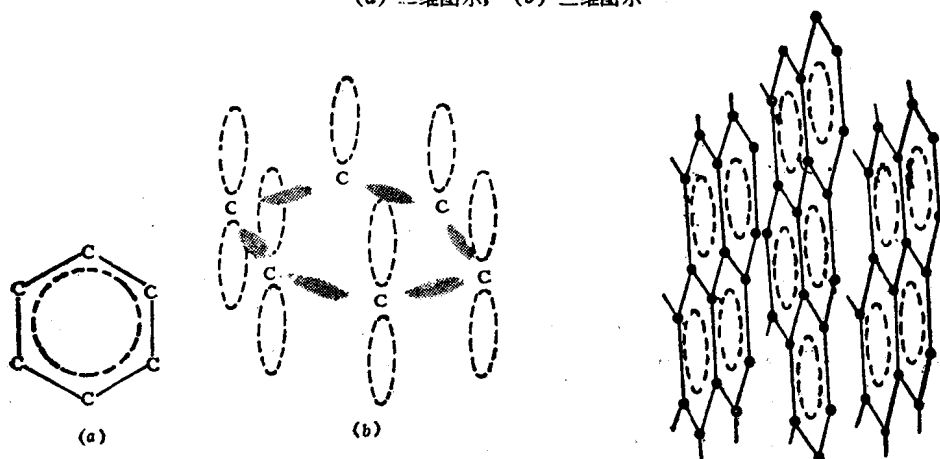


图 1-5 不定域电子

(a) 苯环; (b) 两个碳原子间的轨道是立体定向的,在内或外电场中,其他轨道中的电子可以由分子的一侧运动到另一侧,它们是不定域的

图 1-6 在石墨层中的不定域电子,每层由多苯环组成,在平行方向上的电导率比垂直方向大1000倍以上

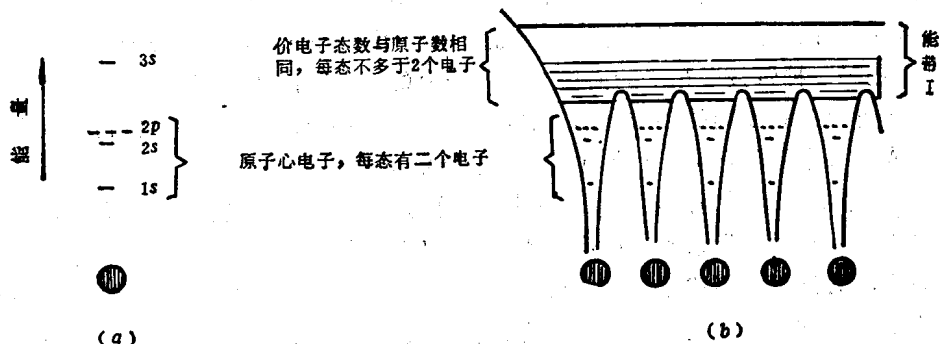


图 1-7 金属中(钠)的价电子,价电子脱位到一个能带中,这些电子可在整个金属中运动;价电子只充满能带下半部,平均能量比单原子的3s电子低,这一能差造成金属键

金属中的脱位电子可以在三维方向运动,因而通常把这些电子总称为电子气,这是因为最外的、结合最弱的电子可以在整个金属结构中运动。图1-7中示意表明了金属钠中

的轨道。在多原子钠中的能级与单原子轨道不同。图1-7 (a) 与 (b) 的主要差异是上方的价电子轨道分裂成与原子数一样多的能级。在图1-7 (b) 中的价电子带的电子平均能量低于单个原子3s轨道的能量。这说明了金属中的键；也就是说，要将金属中的原子分离出来并重建独立原子的轨道就必须供给能量以克服金属原子间的键。定性地说，钨原子的结合很强，其熔点与沸点则很高，弹性模量也很高。与此相反，钠的结合键很弱；其熔点则低 (97.8°C)。在一种材料中，往往存在几种形式的结合。

1.3 分子中的原子

分子是强力结合在一起的多个原子，但是，分子与分子之间的结合却很弱。为人熟知的小分子有 H_2O 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 等。在图1-8中列出了另一些小分子。每个这样的分子内部，各原子间接合很牢，通常是共价键或离子键。分子之间的结合很弱，因而各分子常常是独立地自由活动的。这样的分子化合物熔点与沸点低。由于分子之间可以在小应力下互相滑动，所以这种分子固体很软。在液体或气体形式下，这种分子结构保持不变。

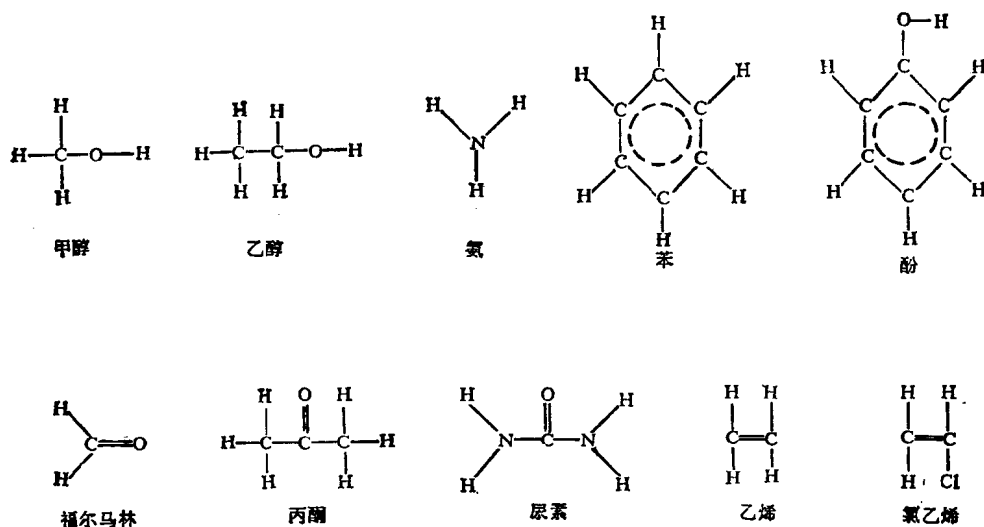


图 1-8 小的有机分子，每个碳被四个键所围绕，每个氮被三个键围绕，
每个氧外围有两个键，每个氢与氯有一个键

有一些分子含原子数极大，例如三十五烷含有100个以上的原子 (图1-9)，有一些分子中含有成千上万个原子。不管分子是大是小，分子间的结合都是有强有弱。

其他材料如 SiO_2 以及酚基塑料，则是强键结合的三维结构。此类材料与分子材料结构的差异，产生性能上的重大差别。

键能 是将一摩尔(阿弗加德罗数)的键断开所需的能量。例如断开 0.602×10^{24} 个C-C键需要370000J的能量；同样，形成一摩尔C-C键时也放出相同的能量。

键角 键在空间的角距。在一些共价化合物中存在杂化轨道，s与p轨道合并了。在材料工作中最重要的杂化是 sp^3 轨道。钻石中C的4个相等的轨道取代了各单个原子中的2s与2p轨道。甲烷(CH_4)与四氯化碳(CCl_4)和钻石一样有 sp^3 轨道，它将四个相同原子与中心的碳相连。所以这些轨道绕中心碳原子的分布是等角距的，即互相间的角度为

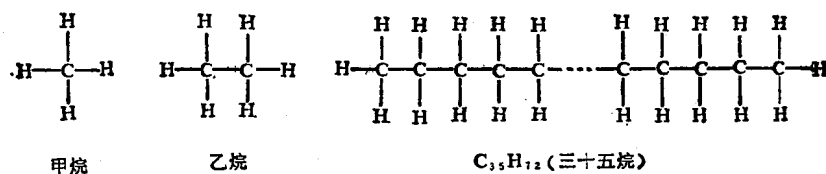


图 1-9 分子的几个实例，各分子是分立的原子群，分子中的各原子由一级键结合在一起，较弱的二级键将各分子吸引在一起

109.5°。当然，这个角距是平均值，事实上，由于有热运动， CH_4 中的H-C-H角不断变化。这相当于把C原子放在一个立方体中心，而轨道则指向立方体的四角〔图1-10(a)〕。然而，如果与中心C原子连接的不是相同的原子，这种角距就会改变。例如 CH_3Cl 中的键角即属于此〔图1-10(b)〕。

当某些电子形成未共电子对而不是共价键时，杂化轨道的畸变更大。例如在 H_2O 中这一现象就特别明显。

成分相同的分子中的原子常有一个以上的排列方式。如图1-11中所示的丙基与异丙基醇。成分相同而结构不同的几种分子称为同素体，结构的差异影响分子的性能。

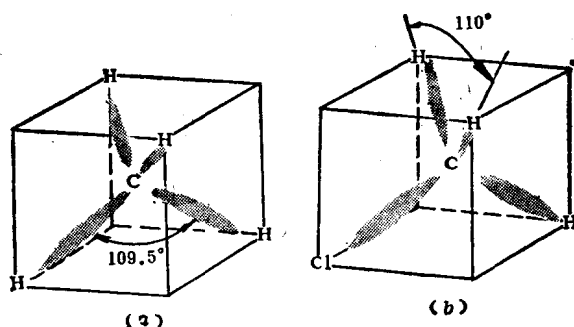


图 1-10 键角

(a) 甲烷中六个角都是109.5°；(b) 甲基氯 CH_3Cl 中是不对称的

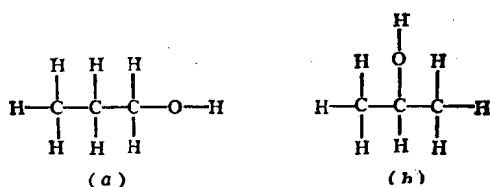


图 1-11 丙醇的异构体正丙醇

(a)和异丙醇(b)成分相同，结构和性能不同

1.4 次级键

氮、氟、氙的原子具有完满的价电子层，不会出现共价键、离子键或金属键。这些气体原子之间可以说无吸引力，常温下为单原子态。只在极低温度下，这些气体被凝聚，凝聚表明了存在小的原子间吸引力。同样，许多分子（如 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CH_4 、 CCl_4 、 C_4H_{10} 、 H_2O 、 NH_3 等）之间也存在这种微弱的吸引力。在这些分子内部已经由共价键结合

满足了价的要求，只有在极低温下，热运动弱到使范德华氏力显得明显时，才发生了凝聚。

前面所列的气体分子中，电荷大部分是不对称分布的，核中正电荷的中心与电子负电荷的中心并不是一直都同时处在各个分子的中心。电子运动与原子运动常破坏这种对称性，这就建立了小的电偶极。这种感生的偶极之间出现的吸引力虽很微弱，却造成了这些气体在低温下的凝聚。

另一些分子如 NH_3 、 CH_3Cl 与 H_2O 等，本来就是偶极分子，其分子中的正负电荷永不重合。

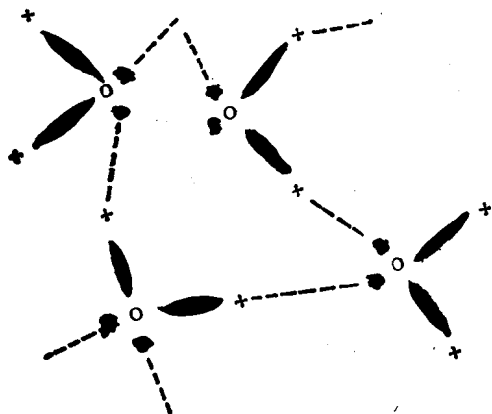


图 1-12 水中的H桥，轨道端部的H是一个露出的质子 (+)，它吸引相邻水分子的未共电子对

还有一种范德华氏键，实际是极性分子的特殊情况，因为在材料中常见，故引人注意并得到特殊命名为H桥。在C-H、O-H或N-H键的端点处，露出的质子并未被电子屏蔽起来。所以这种正电荷可以被邻居分子中的价电子吸引，这种吸力就是H桥。最好的例子是水，其中一个分子中的H的质子被邻居分子中的O的未共电子对所吸引（图1-12），这种键的最大能量约为 30kJ/mol 。不同于其他类型的范德华氏键的最大值是 5kJ/mol ，它不同于强键的数百 kJ/mol 。H桥影响着某些塑料与某些陶瓷材料的性能。

1.5 原子间距

上面说过吸引力把原子结合在一起，但是，在原子的核外周围存在着很大的真空地带。其证明是，中子可以通过核反应堆的燃料和其他材料。是什么阻止了原子的进一步靠拢呢？

原子间的真空地段是原子间斥力造成的。斥力主要来源于电子的互作用。平衡距离对应于斥力与引力相等的距离。且用离子键说明这种力的平衡。两个点电荷之间的库仑力 F_c 决定于两个电荷 Z_1q 与 Z_2q 以及其间距离 a_{1-2} ，

$$F_c = -K_0(Z_1q)(Z_2q)/a_{1-2}^2,$$

式中 Z 是价数（正或负）； q 是 $0.16 \times 10^{-18}\text{C}$ （库仑）；比率常数 K_0 决定于所用单位。

电子间的斥力 F_R 也是距离的函数，但属于更高权数。

$$F_R = -bn/a_{1-2}^{n+1}$$

式中 b 与 n 都是经验常数。在离子固体中， n 约等于9。对照 $F_c \propto a^{-2}$ ， $F_R \propto a^{-10}$ 。可知，距离较大时，吸引力大；距离靠近时，斥力大。在平衡距离时，

$$F_c + F_R = 0$$

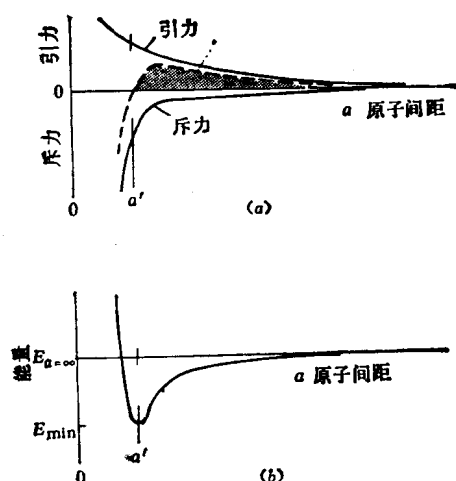


图 1-13 原子间距

(a) 平衡距离 $0-a'$ 是原子间距, 此时吸力等于斥力,

(b) 当 $0-a'$ 为原子间距时, 势能最低

前面已经指出, 材料品种极多。但是按其内部的结合键及物理特性、可以将品种繁多的材料分为三大类。即金属材料、聚合物(多聚物、塑料)材料、以及陶瓷材料, 这当然是按理想化标准所作划分。事实上、多数材料同时具有几类材料的部分特性。下边试分别叙述理想化的三类材料的特征。

金属材料的特点是极高的导电和导热性, 不透明、其抛光面上有明显的光泽。大多数(但并不一定)较重、而且可以接受范性形变。

金属材料的这些特性都可以从其结合键的特点得出解释。因为在金属中有一部分价电子脱离其“母”原子, 在整个金属内部相当自由地运动, 正是这些自由电子在电场作用下的定向运动产生了导电性。同时, 这些自由电子参与热的传递, 因而金属具有很高的导热性。金属光泽的产生则是由于在光的辐照下, 跃入较高能级的自由电子跃回低能级时以辐射形式释放能量的结果。

聚合物(塑料)的特点是密度很小。由于在聚合物中的结合基本靠共价键。不存金属中的那种自由电子, 所以纯的塑料常被用作绝热或绝电材料。

塑料的反光度差, 至少在厚度不大时可以透光。塑料中的一部分是比较柔顺的, 可以接受形变。这种性质很有利于成形。

周期表右上方的非金属元素对额外电子具有很大吸力、每个电子都属于特定原子或原子对。因此塑料不但是电的绝缘体, 而且由于只能靠原子的震动将热能由高温区传向低温区, 这比金属中自由电子对能量的传递慢得多, 因而导热性也很低。

完全由非金属元素组成的材料, 靠分享电子而建成一些很大的分子, 这样的大分子往往称为宏观分子, 或称基节(mer)。塑料正是由许多这样的基节或单体连接而成, 所以塑料也称多聚物(Polymer)、聚合物等。

陶瓷材料是无机化合物, 是由金属与非金属元素合组的化合物, 这类材料一般较硬、较脆。比塑料和金属都更能抵抗高温和环境的作用。这些特性也是由其组成原子的电子行为所决定的。金属原子失去其最外层电子、并将其交给非金属原子。后者将得来的电子保

平衡距离是原子之间的特定间距, 增大这个间距则需施以张力, 缩小该距离则需施以压力。

键能是将两个相隔无限远的原子或离子移到其正常间距所作的功, 或者说是所需的能量。其基础是取相隔无限远的两原子间作用能为零, 所以键能为

$$E = \int_a^{\infty} (F_c + F_R) da$$

当两原子靠近到正常间距时, 放出的能量等于图1-13中影区面积。如果进一步靠近, 则需供给能量, 图中的能阱深度 $E_{a=\infty} - E_{min}$ 代表键能, 键能影响着许多重要性能。

1.6 材料种类

住。因此，典型的陶瓷材料是对电和热的良好绝缘体。

由于其中每个金属正离子（失去了外层电子的原子）与非金属的负离子（得到电子的原子）互相间引力很大，每个阴向离子（正离子）都被阳向离子（负离子）所围绕。要将它们分离则需要相当大的能量（因而要很大力）。这就是陶瓷材料硬度高（对力的抵抗）、耐热性（对热的抵抗）好，以及耐蚀性（对化学作用的抵抗）强的根本原因。