

GONGCHENG CAILIAOXUE

工程材料学

张菊水 李 波 主 编

凤震空 李 希 副主编

机 械 工 业 出 版 社

前 言

材料科学是现代科学技术的基础。随着材料科学与工程迅速发展,性能万千、五光十色、千姿百态的工程材料足以令人眼花缭乱,人们越来越迫切地要求了解关于工程材料方面的理论及其工程应用知识,希望获得一部具有工程应用特色的实用工程材料学简明教程。本书正是为了满足这种迫切需求和高校培养技术应用型人才而编著的。

本书的编写大纲由张菊水副教授制定。在大纲制定和编写过程中,借鉴了国内外特别是美国再版率较高的工程材料教科书、学术专著,以及他本人长期在工厂和高校从事材料学的研究成果和教学经验。

本书基本内容由以下六部分组成:第一至四章简述了工程材料学的基本理论和基本知识;第五至六章论述了显微组织、性能与热处理工艺;第七至十二章较全面地介绍了各种金属材料、聚合材料、陶瓷材料和复合材料的结构、性能特点及用途;第十三章详细阐明了工程材料的强化与表面增强(处理)技术;第十四至十六章论述了工程材料与结构最主要的损坏或失效方式,包括腐蚀与老化、摩擦与磨损、断裂等;第十七章说明了工程材料选择的主要原则、基本方法,工程设计与选材的关系,并提供了选材实例分析。

本书的体系和内容编排具有鲜明的工程应用特色和一定的独创性,具体体现在以下几个方面:

(1) 全书把整个工程材料进行一体化论述,注意运用原子的键合理论解释工程材料中的种种问题。书中尽管在总体上较大幅度地调整、压缩了材料科学的基本理论,但对于对工程材料的强化和失效影响较大的结合键内容还作了适当的充实和补充。

(2) 对于材料的显微组织、热处理工艺与性能之间的关系进行了较详细的论述与探讨。

(3) 把工程材料的基体强化与表面增强独立成章,详细论述了各种工程实用强化方法和表面处理、涂装技术。这有利于帮助读者建立强化的全面观念,注意充分发掘材料的潜力,更好地满足使用性能的要求。

(4) 比较全面地介绍了零件与工程结构的主要损坏和失效方式,如腐蚀与老化、摩擦与磨损、断裂等。

(5) 在选材中强调要把整个工程材料作为选材的预选目标,然后通过比较加以选择。这是因为非金属材料在当代正迅猛发展,其工程应用在许多方面较金属材料更加优越。此外,本书还介绍了断裂力学设计与选材的问题。

本书由张菊水、李波主编,凤震空、李希副主编。参加统稿的有张菊水、李波、李昶、刘恭怀,全书由张菊水统编。

本书承蒙黄孝瑛教授(高级工程师)、段鸿英高级工程师以及徐锁贵高级工程师审阅。

参加本书编写工作的(以校名笔划为序)有:上海第二冶金专科学校邓安华,合肥联合大学凤震空,江汉大学李昶,安阳大学姚玉燕,西南铝加工厂职工大学夏英洲,苏州市轻工

目 录

结论	1	二、非晶体的凝固	30
一、工程材料与工程的进展	1	第七节 扩散	32
二、工程材料的分类	2	一、扩散的概念和机制	32
三、工程材料的特性	2	二、扩散定律	33
四、学习“工程材料学”的方法	3	三、影响扩散的主要因素	33
第一章 固体的电子结构与结合键	5	第三章 金属的塑性形变和再结晶	35
第一节 原子的电子结构	5	第一节 单晶体的塑性形变	35
第二节 结合键	6	一、滑移	35
一、结合键的类型	6	二、孪生	37
二、原子间的结合力	6	第二节 多晶体的塑性形变	38
三、键能	7	一、晶粒位向的影响	38
第三节 化学键	8	二、晶界及晶粒尺寸的影响	38
一、离子键	8	第三节 塑性形变对金属组织与性能的影响	39
二、共价键	9	一、晶粒形变	39
三、金属键	11	二、亚结构的形成和加工硬化	39
第四节 物理键	11	三、形变织构的产生	40
一、范德瓦耳键	11	四、残余内应力的存在	41
二、氢键	12	第四节 金属的再结晶与热加工	41
第二章 固体材料的结构	13	一、回复	41
第一节 晶体与非晶体	13	二、再结晶	42
第二节 空间点阵与密勒指数	14	三、晶粒长大	42
一、空间点阵	14	四、再结晶的晶粒度	43
二、密勒指数	15	五、再结晶温度	44
第三节 固体中的原子有序排列	17	六、金属的热加工	44
一、金属的晶体结构	17	第五节 蠕变行为	45
二、离子化合物的晶体结构	21	第四章 相与相图	47
三、共价晶体结构	22	第一节 合金的相结构	47
四、多晶型转变	22	一、固溶体	47
第四节 晶体缺陷	23	二、金属化合物	49
一、点缺陷	23	第二节 二元合金相图	50
二、线缺陷	24	一、二元合金相图的建立	50
三、面缺陷	26	二、二元合金相图的若干规律	51
第五节 固体中的原子无序排列	27	三、二元匀晶相图	52
一、结构模型	27	四、二元共晶相图	52
二、非晶态材料结构的亚稳定性	27	五、二元包晶相图	55
第六节 凝固过程	27	六、形成化合物的二元相图	56
一、结晶过程	27		

第三节 Fe-Fe ₃ C 相图	57	四、马氏体转变	92
一、Fe-C 合金组元、相和组织组成物	57	五、影响C曲线的因素	95
二、Fe-Fe ₃ C相图	58	第三节 回火转变及回火脆性	98
三、钢和白口铁的结晶过程	60	一、回火转变的过程	98
四、Fe-C 合金成分-组织-性能一般规律	63	二、回火组织的机械性能	99
五、Fe-Fe ₃ C相图的应用	65	三、回火脆性	100
第四节 陶瓷相图	66	第四节 热处理基本工艺	101
一、NiO-CaO 相图	66	一、退火与正火	101
二、MgO-CaO相图	66	二、淬火与回火	102
三、ZrO ₂ -CaO 相图	67	三、表面热处理	105
四、SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 相图	67	第五节 钢的淬透性	108
第五章 显微组织与性能	68	一、淬透性	108
第一节 影响显微组织的因素	68	二、淬透性的测定法	108
一、成分对显微组织的影响	68	三、合理要求淬透性	109
二、加工对组织的影响	69	第六节 析出工艺及形变热处理	109
三、温度对组织的影响	70	一、析出工艺	109
四、冷却速率对组织的影响	72	二、形变热处理	111
第二节 显微组织对机械性能的影响	74	第七章 钢	112
一、显微组织对单相固溶体合金机械性能的影响	74	第一节 碳与合金元素的作用	112
二、显微组织对多相合金机械性能的影响	75	一、碳对钢的组织 and 性能的影响	112
第三节 显微组织对物理和化学性能的影响	77	二、合金元素在钢中的作用	113
一、显微组织对电学性能的影响	77	第二节 碳钢	117
二、显微组织对磁学性能的影响	78	一、碳钢中的常存杂质	117
三、显微组织对热学性能的影响	79	二、碳钢的分类	117
四、显微组织对耐蚀性能的影响	79	三、碳钢的牌号及用途	118
第四节 显微组织对工艺性能的影响	79	第三节 合金结构钢	121
一、合金成分与铸造性能的关系	80	一、低合金结构钢	122
二、显微组织对压力加工性能的影响	81	二、合金渗碳钢	122
三、显微组织对切削加工性能的影响	82	三、合金调质钢	123
第六章 金属热处理	83	四、弹簧钢	124
第一节 奥氏体化	83	五、滚动轴承钢	125
一、奥氏体化温度	83	第四节 合金工具钢	126
二、奥氏体的组织和性能	83	一、合金刀具钢	126
三、奥氏体的形成过程	84	二、合金模具钢	128
四、影响奥氏体化的因素	85	三、量具钢	129
五、奥氏体晶粒的大小及其影响因素	87	第五节 特殊性能钢	129
第二节 过冷奥氏体的转变	88	一、不锈钢	129
一、过冷奥氏体等温转变曲线的建立	88	二、耐热钢	130
二、珠光体转变	89	三、耐磨钢	132
三、贝氏体转变	90	第八章 铸铁	133
		第一节 灰铸铁	134

一、灰铸铁的牌号、化学成分、组织、性能和用途	134	第一节 聚合物的基本概念	167
二、灰铸铁的孕育处理——孕育铸铁	134	一、聚合物的涵义	167
三、灰铸铁常用的热处理	134	二、聚合物的合成、平均分子量和分子量分布	167
第二节 球墨铸铁	135	第二节 聚合物的结构	169
一、球墨铸铁的牌号、化学成分、组织、性能和用途	135	一、大分子间的作用力	169
二、球墨铸铁的热处理	136	二、大分子链的结构	169
第三节 可锻铸铁	137	三、大分子链的构象及柔性	170
一、可锻铸铁的牌号、化学成分、组织、性能和用途	137	四、大分子的聚集态结构	171
二、可锻铸铁的生产	138	第三节 聚合物的物理状态与转变	172
第四节 蠕墨铸铁	139	一、线型无定形聚合物的物理状态转变	172
第五节 特殊性能铸铁	140	二、线型结晶聚合物的物理状态转变	173
一、耐热铸铁	140	第四节 聚合材料的性能	173
二、耐蚀铸铁	140	一、高弹性	173
三、耐磨铸铁	141	二、粘弹性	174
第九章 非铁金属材料	143	三、强度与断裂	175
第一节 铝及铝合金	143	四、介电性能	176
一、纯铝	143	第五节 工程塑料、橡胶、合成纤维和粘合剂简介	177
二、铝合金及其分类	143	一、塑料	177
三、铝合金的时效处理	143	二、橡胶	177
四、形变铝合金	145	三、合成纤维	178
五、铸造铝合金	146	四、粘合剂	178
第二节 铜及铜合金	149	第十一章 陶瓷材料	180
一、工业纯铜	149	第一节 概述	180
二、黄铜	149	一、陶瓷材料的特点	180
三、青铜	152	二、陶瓷材料的分类、性能和用途	181
四、黄铜与青铜的性能比较	154	第二节 陶瓷的基本相和结构	182
第三节 钛及钛合金	154	一、晶相	182
第四节 镁及镁合金	157	二、玻璃相	184
一、纯镁	157	三、气相	185
二、镁合金	157	第三节 陶瓷的性能	185
第五节 轴承合金	159	一、陶瓷的机械性能	185
一、锡基轴承合金	160	二、陶瓷的热性能、电性能	187
二、铅基轴承合金	163	三、陶瓷的其他性能	188
三、铜基轴承合金	163	第四节 新型特种陶瓷简介	188
四、其他轴承合金	163	一、高温结构陶瓷	188
第六节 粉末冶金与硬质合金	163	二、压电陶瓷	189
一、粉末冶金	163	三、金属陶瓷	189
二、硬质合金	164	四、其他性能的陶瓷	189
第十章 聚合材料	167	第十二章 复合材料	191

第一节 概述	197	二、搪瓷	210
一、复合材料的概念	197	第八节 其他表面增强技术	211
二、复合材料的分类	191	一、真空沉积与气相沉积	211
第二节 复合材料的性能特点	192	二、放电熔渗与离子注入技术	211
一、比强度和比模量	192	三、氧化处理与磷化处理	212
二、抗疲劳性能	192	第十四章 腐蚀与老化	213
三、耐高温性能	192	第一节 工程材料的化学稳定性	213
四、减震、减摩性能	193	一、金属的腐蚀与分类	213
第三节 复合原理简介	193	二、聚合材料与陶瓷材料的化学稳定性	214
一、复合材料的增强机制	193	第二节 电化学腐蚀	215
二、纤维复合材料的复合原则	194	一、原电池	215
第四节 常用复合材料	195	二、电极电位	216
一、玻璃纤维增强树脂复合材料	195	三、原电池的极化与去极化	216
二、碳纤维增强树脂复合材料	196	第三节 腐蚀的防护	218
三、其他纤维增强复合材料	196	一、腐蚀防护的基本原理	218
第十三章 强化与表面增强	198	二、腐蚀防护的方法	219
第一节 形变强化与细晶强化	198	第四节 聚合材料的老化与防老化	220
一、形变强化	198	一、聚合材料的老化现象	220
二、细晶强化	199	二、老化的影响因素	220
第二节 固溶强化与弥散强化	200	三、聚合材料的防老化	221
一、固溶强化	200	第十五章 摩擦与磨损	223
二、弥散强化	200	第一节 摩擦理论	223
第三节 马氏体强化与强韧化	207	一、摩擦的分类	223
一、马氏体强化	207	二、古典摩擦定律	223
二、强韧化	202	三、滑动摩擦机理	224
第四节 聚合强化与复合强化	203	第二节 摩擦的影响因素	228
一、聚合强化	203	一、法向压力	228
二、复合强化(纤维增强)	204	二、表面粗糙度	228
第五节 表面喷涂与喷焊	205	三、滑动速度与温度	229
一、表面喷涂	205	四、材质与表面膜	230
二、表面喷焊	206	第三节 磨损机理	231
第六节 表面电镀	206	一、磨损过程与磨损的分类	231
一、镀铬	207	二、磨损机理	233
二、镀锌	207	第四节 磨损的影响因素	235
三、化学镀镍	207	一、粘着磨损的影响因素	235
四、复合镀层	208	二、磨粒磨损的影响因素	235
五、塑料上的镀层	208	三、疲劳磨损的影响因素	236
六、电镀-扩散涂层	209	四、腐蚀磨损的影响因素	236
第七节 非金属涂层	209	第五节 提高耐磨性能的措施	237
一、有机涂层	209	一、提高对粘着磨损性能的措施	237

二、提高耐磨粒磨损性能的措施	237	二、断裂力学中的几个概念	246
三、提高耐疲劳磨损性能的措施	237	第十七章 工程材料的选择	249
四、提高耐腐蚀磨损性能的措施	238	第一节 选材的主要依据	249
第十六章 断裂	239	一、材料的使用性能	249
第一节 塑性断裂与脆性断裂	239	二、材料的工艺性能	250
一、穿晶微孔聚合断裂	239	三、经济性	251
二、解理断裂	240	第二节 设计与选材	252
三、准解理断裂	241	一、设计过程	253
四、晶间脆性断裂	242	二、断裂力学设计与选材	253
五、晶间塑性断裂	242	第三节 典型零件选材	255
第二节 疲劳	244	一、汽车零件的用材分析	255
一、疲劳曲线与疲劳强度	244	二、绘图机轴的选材分析	258
二、疲劳机理	244	第四节 聚合材料的选择	261
三、疲劳强度的影响因素	245	一、聚合材料的选材过程	261
第三节 抗脆性断裂设计	246	二、塑料零件的结构设计与选材	262
一、断裂力学设计的必要性	246	三、常用塑料零件的选材	266

绪 论

一、工程材料与工程的进展

所谓工程材料,是指用于工程结构、零件(例如结构部件、机器、仪表、齿轮等)的材料,主要包括金属材料(钢铁、非铁金属材料)、非金属材料(聚合材料、陶瓷材料、复合材料)两大类。工程材料的开发与应用,对世界工业革命起着先导和推动作用。如蒸汽机、纺织机械的诞生,导致了18世纪60年代开始的第一次工业革命,它是以金属材料的开发与利用为前提的,因为火车、轮船以及整个机器制造业都离不开金属材料。第二次工业革命是以电磁理论的建立及其工业上的实用化为标志的,开始于19世纪70年代,可以说,没有导体和绝缘体材料,就不可能制造电动机、发电机、变压器,也不会有电报、电话的发明。第三次工业革命是以原子能、飞机、汽车、化工设备、电子计算机的发明和发展为标志的,其中,一切工程材料的应用都起着关键作用。人类正面临着第四次工业革命,信息科学、生物科学和材料科学已成为其三大支柱。总之,机械、化工、交通运输、电气、空间、海洋、通信、电子计算机、生物工程等现代工业和现代科学技术的发展,均有赖于材料科学的发展、工程材料的开发与应用。因此,工程材料的开发与利用是人类诞生和人类文明的基石。

工程材料与工程是指各种工程材料及其生产、加工工艺过程,其理论基础是材料科学。材料科学是研究材料的成分、结构和性能之间相互关系及其变化规律的一门科学,它的研究对象包括:①材料的形成机理和生产工艺;②研究材料的成分、组织、结构、杂质、缺陷与性能的关系;③探索材料在加工和使用过程中的变化与破坏机理;④材料的性能及性能的测试技术;⑤材料的工程应用研究与材料的选择等。这门科学的形成首先归于现代化学的发展。在此之前,材料的生产只不过是一种制造技术和工艺技术,由于合成化学、定性和定量分析化学的发展,使材料研制、生产同固体物理、现代物理化学、结构化学、结晶化学、量子化学紧密相联系,才导致材料工艺技术发展成为材料科学。

随着科学技术的发展,迄今人们采用许多现代科学仪器,如X射线衍射和电子能谱仪、透射电子显微镜、电子探针微区分析仪、扫描电子显微镜、离子探针、激光探针、场离子显微镜、核磁共振仪等,导致从材料的宏观领域进入到原子-电子一级的微观世界。现在人们能够观察到分子的空间结构,清楚地显示出晶体位错和空位的位置,并拍摄照片,从照片上可看到原子图象。这就使在材料制造工艺方面,定量控制杂质和缺陷成为可能。此外,各种类型的万能试验机、疲劳、蠕变、断裂韧性、动平衡、无损检测等测试仪器不断涌现,为材料的性能测试和质量检验创造了有利条件。而各种尖端技术的发展,如接近热力学温度 0K (-273C)的超低温、十亿万分之几毫米汞柱 \ominus 的超高真空,百万个大气压 $\omin�$ 的超高压,以及新技术、新工艺、表面处理技术等等的日新月异,使新材料的开发和应用突飞猛进,大大推动了火箭、导弹、原子能和航天工业的发展。

长期以来,工程材料中一直是以金属材料占主导地位。本世纪以来,聚合材料、新型陶

$\omin�$ $1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$

$\omin�$ $1\text{at}=98.0665\text{kPa}$

瓷和复合材料得到了迅速发展，它们与金属材料相比，有着特殊的性能，已成为工程材料的一个重要组成部分。如机械工程材料再也不是金属材料一家独揽了，非金属材料的比重日益增加。聚合物是近半个世纪迅速发展起来的。陶瓷和复合材料虽然历史悠久，但它们作为有价值的工程材料，也不过只有二、三十年的历史，均属于新开发的材料，目前的应用主要在尖端技术领域。

对于工程师来说，所关注的往往是材料的技术特性，选择材料首先应达到使用性能的要求，既要节省材料、降低成本，又要避免失效事故发生。因此，近十几年来关于材料的强化机理、强化工艺以及失效分析、断裂力学得到了迅速发展。与此同时，材料的表面处理技术（如涂层、喷焊等）已经取得了巨大成就。到本世纪末，将有70余种金属进入工业生产，以稀有金属或鲜为人知的金属为基的新型合金将大大增加，目前已出现以铌、钨、钽、锆为基的新耐热合金。非金属材料的品种、数量会越来越多，许多金属材料将被这些材料取代。现在已经能够制造出高纯度材料，使材料的使用性能大大改善。另外，呈无序密集结构的非晶态金属已经问世，它既有金属的特性，又有比晶态金属更优越的机械性能和化学性能。如其屈服强度高于实用合金的10倍，具有超高硬度，但无高强度钢的脆性，故又是高韧性材料。总之，工程材料与工程发展的目的，在于生产各种工程材料，以满足我国社会主义现代化建设的需要。

二、工程材料的分类

随着科学技术和国民经济的发展，材料的种类越来越多，粗略估计目前各部门所使用的材料品种多达40万种以上。按照材料的用途可分为结构材料和功能材料。所谓结构材料，是指工程上要求强度、塑性、韧性等机械性能的材料，主要用于制造工程结构和机器零件，如桥梁、建筑物、汽车、轮船、飞机、火箭、导弹、人造卫星以及各种机械设备。所谓功能材料，是指利用特定物理功能的材料，即那些具有特定光、电、磁、声、热等特性的材料，如激光材料、超导材料、铁氧体、吸声材料等，功能材料是能源、计算机、通信、电子、激光和空间等现代工程技术的基础材料。但工程材料学主要研究结构材料。

按材料的成分和结构可分为金属材料和非金属材料两大类。本书将按照这种分类，分别论述各种材料的成分、组织与结构、性能、加工工艺之间的关系。应当指出，由于近年来金属基复合材料发展相当迅速，预计在不久的将来，金属基复合材料与非金属基复合材料，将成为先进的复合材料的两大支柱。那时，工程材料应当分为金属材料、非金属材料 and 复合材料三大类。

三、工程材料的特性

选择工程材料制造结构件或机器零件时，最重要的是应满足使用性能的要求，因此必须了解各种材料的特性。工程材料常用的特性有机械性能、物理性能、化学性能和工艺性能等。而材料的性能决定于其内部成分、组织与结构、工艺等多种因素。

1. 机械性能

机械性能指标主要有强度、硬度、塑性、冲击韧性、断裂韧性等。

材料在外力作用下抵抗变形和断裂的能力称为强度。材料在外力作用下单位长度的变形称为应变 (ϵ)，单位面积上承受的作用力称为应力 (σ)。材料开始出现不可逆塑性变形时的应力称为屈服强度，用 σ_s 或 $\sigma_{0.2}$ 表示，其中 $\sigma_{0.2}$ 表示当材料的应力-应变曲线上无明显屈服平台时，以产生0.2%残余应变时的应力值作为屈服强度。材料在拉伸试验时断裂前

的最大名义应力称为抗拉强度 (σ_b), 其值为试样承受的最大外力除以试样的原始截面积。测定材料的强度指标时, 采用标准试样在拉伸试验机上进行。

硬度是材料表面抵抗塑性变形或破裂的能力。常用的硬度试验有布氏硬度 (HB) 试验和洛氏硬度 (HR) 试验。这两种试验都是采用压入法测定材料的硬度值, 即以一定的静载荷 (压力) 把压头压在材料的表面, 然后测定压痕面积或深度, 以确定材料的硬度值。当压头和压力一定时, 压痕面积越大或越深, 则硬度也越低。

塑性是材料断裂前产生塑性变形的能力。塑性指标包括延伸率 (δ) 和断面收缩率 (ψ)。延伸率为试样拉伸断裂后, 试样标距的相对伸长量。断面收缩率为拉伸试样断裂后截面的相对收缩量。材料的 δ 、 ψ 值愈高, 则塑性愈好。低碳钢为塑性材料, 其 $\delta=20\sim30\%$, $\psi\approx 60\%$, 而铸铁、陶瓷是脆性材料, δ 、 ψ 值几乎均接近零。

冲击韧性是材料断裂时所吸收的能量或抵抗冲击载荷的能力, 用 α_k 表示。冲击韧性试验采用带一定形状的缺口试样, 在冲击试验机上冲断来测定 α_k 值。一般强度、塑性等综合机械性能较好的材料, α_k 值也高。冲击韧性除了与材料的成分、组织与结构有关外, 还随环境温度、试样尺寸、缺口形状、加载速度的改变而变化。

按照断裂力学的观点, 材料的断裂是由于微裂纹在应力作用下失稳扩展的结果。设一长为 $2a$ 的裂纹 (张开型) 处于无限宽的板中, 板的长度方向承受名义拉应力 σ , 裂纹长度方向与受力方向垂直。在这个裂纹尖端存在应力场, 其大小可用应力强度因子 K_{I1} 描述。 K_{I1} 决定着裂纹尖端附近的应力场强度。由断裂力学知识得到 $K_{I1} = \sigma\sqrt{\pi a}$ 。当应力 σ 逐渐增大, 或者裂纹的长度逐渐向前扩展时, 则 K_{I1} 就要随之增大。如果 K_{I1} 增大至某一临界值时, 即可使裂纹尖端某一区域内的内应力足以使材料分离, 导致裂纹失稳扩展, 最终发生脆性断裂。上述 K_{I1} 的临界值称为临界应力强度因子 (K_{I1c}), 即称为材料的断裂韧性。应当指出, K_{I1} 是描述裂纹尖端附近应力场大小的参量, 它与物体形状、裂纹型式与大小、外加应力等有关, 而 K_{I1c} 是材料自身的特性, 只与其成分、结构有关。因此, K_{I1c} 是评定材料阻止裂纹失稳扩展能力的机械性能指标, 由断裂韧性试验测定。对于高强度和超高强度材料断裂韧性 K_{I1c} 是作为评价材料极为重要的性能指标, 它对于高强度工程结构避免脆性断裂的设计具有指导意义。

2. 物理性能、化学性能及工艺性能

工程材料的主要物理性能有熔点、密度、热膨胀性、导热性和导电性等; 主要的化学性能有抗化学腐蚀性和抗电化学腐蚀性, 以及抗氧化性、高温化学稳定性等; 工艺性能是材料的物理、化学、机械性能的综合。按照工艺方法不同, 可分为成型性、铸造性、可锻性、可焊性和切削加工性等。

在选择和使用材料时, 除了机械性能以外, 还必须考虑材料的上述性能。如飞机、火箭、导弹, 往往要采用密度小的材料, 可用铝合金、钛合金等; 电工器材、仪表采用导电性好的金属材料或作为绝缘体使用的聚合物材料; 在高温下工作的零件常选用耐热合金或陶瓷材料; 在腐蚀性介质中工作的零件常采用耐蚀的不锈钢、聚合物材料或陶瓷, 这些材料在石油化工设备中广泛使用; 低碳钢、碳纤维增强复合材料具有优良的成型性, 如可以整体一次成型, 有效地利用材料。

四、学习“工程材料学”的方法

“工程材料学”是研究工程材料的成分-组织与结构-工艺-性能之间一般规律的学科。

4

它的研究对象与材料科学的基本上一致，所不同的是压缩了基础理论部分，着重研究工程材料在工程中的实际应用。因此，本书的全部内容是在材料科学的基本理论与科学实验、生产实践基础上的应用型高等学校教科书。学习本课程的目的：掌握材料科学的基本理论、基本知识，熟悉各种常用工程材料的结构、性能特点，为工程结构和机器零件的设计提供正确选材的基本原则和方法。

对于本课程的学习要求如下：①掌握常用工程材料的成分-组织与结构-工艺-性能之间相互关系的一般规律；②掌握材料科学的基本理论、基本知识；③掌握工程材料的强化与表面增强的基本概念、方法；④熟悉零件的失效分析方法；⑤了解常用的材料研究方法（机械性能试验、金相分析、断口分析等）；⑥具有能根据材料的特性及零件或结构所处的环境、介质、温度、应力、气氛等条件综合考虑进行正确选材的初步能力。

根据本课程的特点、学习目的及要求，本书力求培养读者解决实际问题的能力，在学习方法上应特别注意如下几个问题：①由于本课程内容广泛，基本概念和术语多，涉及的材料种类多，因此在学习过程中应自始至终抓住成分-组织与结构-工艺-性能之间的一般规律，这条主线贯穿全书内容。②尽管目前材料科学作为一门新兴学科已开始形成，但它的理论毕竟没有比较完整、严密的体系，因此在国内外材料的实际科学研究和生产中，主要还是靠制造技术或制造工艺，通俗说是“炒菜式”的。因此，这门课程的实践性强，在学习时，一定要理论联系实际，尤其要重视实验环节和生产实践，把它作为学习这门课程的不可缺少的补充。③为了使读者牢固地掌握材料科学的基本理论，学完每一章后应当组织进行专题讨论，解释材料工程中的实际问题。④本教材广泛吸取了国内外同类教材的长处，破除了国内过去同类教材的模式，内容上注意增加了近十几年来材料研究中的新成果、新工艺、新材料等。由于限于篇幅，这些内容不可能作详细论述，只能作简单介绍。因此，在学习本教材时，在教师指导下看一些参考书也是必要的。⑤正确、合理地选择工程材料是本课程学习的根本目的，本课程论述了选材的一般原则和基本方法等。考虑到不同专业的具体情况不同，实际选材中涉及的问题可能要复杂得多。因此在学习时，教师应从具体情况出发，适当补充选材实例进行分析，并开展深入的专题讨论。⑥在学习本课程时，应当把工程材料看成一个整体，切忌把金属材料和非金属材料当作两个孤立体。实际上所有工程材料均服从材料科学的基本理论和基本规律。

第一章 固体的电子结构与结合键

大量原子聚合构成材料。不同原子是通过各种方式结合在一起的，从而形成了各种工程材料。而材料的性能取决于各个原子之间的作用力。但是各原子间的作用力与它们的电子结构特别是核外电子的行为有密切关系。因此本章首先讨论原子的电子结构，然后论述原子的键合。

第一节 原子的电子结构

固体材料都是由一种或多种元素的原子结合而成的。元素的特性取决于其原子中各个电子的能量，而能量又取决于主量子数 n 、角量子数 J 、磁量子数 M 和自旋量子数 s 。因此，电子的能量可用一组量子数标示。一般地说，具有不同的主量子数 n （1, 2, 3, 等）的电子，能量差别较大，而角量子数 J （0, 1, …, $n-1$ ）不同的那些电子往往能量上差别甚微，习惯用字母 s, p, d, f 分别代表角量子数0, 1, 2, 3。其实， n 与 J 量子数基本上决定了电子的能量或其状态的能级， M 和 s 对电子的能级影响极小。

在一个给定的原子中，由于能量不同，电子倾向于占据尽可能低的能级。例如，氢原子的单个电子处于 $1s$ 态，因为这种状态具有最低的能量。同样，氦原子中的两个电子也占据了 $1s$ 态，并且氦原子的两个电子组态可用 $(1s)^2$ 来表示，此处2表示 $1s$ 态中的电子数目。泡利(Pauli)不相容原理要求一个给定的由4个量子数确定的量子态，只能被一个电子占据。因而，在第一个能级中可以容纳的电子数目最多不超过2个。为此，在具有三个电子的锂原子中，其中一个电子只能处于下一个较高的能态 $2s$ 。这样，锂原子的电子组态为 $(1s)^2(2s)^1$ 。随着电子数目的继续增多，原子的电子组态按下列规律变化：即具有较高原子序数的元素所增加的电子不能再填充最低能级 $1s$ ，而必须逐渐依次填入较高的能态，如 $2s, 2p, 3s, \dots$ 等（见表1-1）。

表1-1 原子序数为4~12原子的电子结构

原子序数	元素符号	电子组态
4	Be	$(1s)^2(2s)^2$
5	B	$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
6	C	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
7	N	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
8	O	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
9	F	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
10	Ne	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$
11	Na	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$
12	Mg	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2$

但是，实际上只有第一、第二两壳层（即 s 和 s, p 状态）才是按上述规律依次填充的。由于第三到第六壳层出现的 d 态电子所具有的能量分别高于较高壳层的 s 态电子（即 $3d, 4d, 5d$ 和 $6d$ 分别高于 $4s, 5s, 6s$ 和 $7s$ ），因此只有在 s 态填满之后，相应的 d 态才能填充，这相当于过渡

族金属的电子结构特点(表1-2)。同样的理由,当电子一直进入6s态,第四壳层的4f态尚未填充,实际上4f态的填充要迁到5d态中进行,这是稀土元素的电子结构。各种元素中电子组态的变化具有近似规律性,导致这些元素在许多性质上具有同样的近似规律性,由此人们制出了反映这些规律性的元素周期表。

表1-2 部分过渡族元素的电子结构

原子序数	元素符号	电子组态
21	Sc	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^1(4s)^2$
22	Ti	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^2(4s)^2$
23	V	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^3(4s)^2$
24	Cr	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^4(4s)^1$
25	Mn	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5(4s)^2$
26	Fe	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^6(4s)^2$
27	Co	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^7(4s)^2$
28	Ni	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^8(4s)^2$

第二节 结合键

一、结合键的类型

在固体状态下,当原子(离子或分子)聚合为固体时,原子(离子或分子)之间产生较强的相互作用,这种相互作用就是固体的结合力,也叫结合键。固体的结合键按原子间作用力的性质区分为化学键和物理键,化学键包括离子键、共价键和金属键,物理键则有范德瓦耳键和氢键。每个原子中均有许多电子,因而它们之间的相互作用可能十分错综复杂。但考虑到原子间的结合仅涉及原子中的外层电子,而原子中的内层电子,由于受到外层电子的屏蔽,也不能直接和相邻原子中的电子相互作用,因此对电子之间的相互作用的分析,可以得到简化。况且,我们还可以用波动力学理论对全部电子的平均行为进行描述,而不考虑个别电子的行为,从而使问题更加容易阐明。

事实上,价电子之间的相互作用,本质上可以确定分子或晶体的物理性质。例如,在金属中,价电子不局限于某些特定的区域,而是在整个金属中自由运动。而正是由于这种“自由电子”的存在和运动,使金属具有高电导率、高热导率和高塑性。在一般绝缘材料(例如陶瓷等)中,由于价电子被束缚在各原子上,因此热导率、电导率都较低,并且常常具有脆性行为。

二、原子间的结合力

为了弄清固体的基本物理性质,有必要了解原子间结合力的性质。在固体中,原子之间的结合力有两种,引力和斥力。显然,这两种力都随着原子的间距缩小而增加,但当原子间距离缩小到很小时,斥力增加的速度比引力增加的速度要快得多,如图1-1a所示。图中表明,当原子间距 $r=r_0$ 时,引力和斥力相等,合力为零,固体处于稳定状态。实验表明,大部分固体的 r_0 值等于0.3nm。当固体内的原子之间足够接近,外层电子彼此重叠时,弹性就会产生。与此同时,原子核上的正电荷亦不再受到完全屏蔽,于是库仑斥力也就随着产生。斥力因子决定着固体的弹性行为。当两原子相距无限远时,相互作用力为零。图1-1b表示相互作用位能随原子间距 r 的变化规律。其中对应 r_0 时位能最低,等于 E_p 。

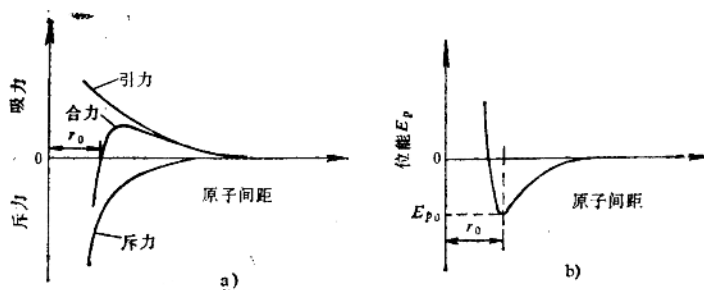


图 1-1 两原子(离子)间引力、斥力及位能随原子间距变化规律

固体的内聚性、熔融和汽化行为由最小位能 E_{p_0} 所决定,而 E_{p_0} 受原子间作用力中的引力分量控制。研究表明,斥力作用对于所有固体均具有同一形式,而引力作用则不同,它具有几种不同的形式,从而给出了几种不同的原子结合方式。它们主要是离子键结合、共价键结合、金属键结合、范德瓦耳键结合和氢键结合。某些物质原子间的结合基本是一种类型的键,而更多的物质其原子间的作用力(引力)不止一种类型,从而产生两种或多种键型的结合。

在原子间结合时,所形成的几种键型除了范德瓦耳键和氢键外,引力都是借助于失去或共享电子来达到“稳定电子结构”,我们称这类键为化学键。固体中的结合键主要是化学键,其大小与原子的结构有关。

所谓“稳定电子结构”就是惰性气体的电子结构,其电子排列情况如表 1-3 所示。

表 1-3 惰性气体的电子结构表

元素	壳层序号				
	1	2	3	4	5
氦	2				
氖	2	8			
氩	2	8	8		
氪	2	8	18	8	
氙	2	8	18	18	8

三、键能

一些晶体的结合能 $E(r)$ 在数值上可粗略表示为:

$$E(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (1-1)$$

式中 A 、 B 、 m 、 n 均为常数, r 为原子间距。

右边第一项为引力位能,第二项为斥力位能。对于一些离子晶体, $m=1$, $n=9$,而一些金属 $m=1$, $n=3$ 。不同类型的晶体,有不同的 m 、 n 值,这说明不同晶体的结合能在定性上具有共同的性质,而在定量上却是不同的。

固体(或晶体)的结合能就是固体的键能。实验表明,固体原子间的键能近似等于将固体变成原子态气体所需要的能量。为了对各种键型的键能有一定量了解,表 1-4 列出了一些物质的键能值。

表 1-4 一些物质的键能值

物 质	结合键类型	键能值/(kJ·mol ⁻¹)
金刚石C	共价键	713
硅	共价键	450
碳化硅	共价键	1230
氯化钠	离子键	640
氯化镁	离子键	1000
氯化钙	离子键	1548
铝	金属键	324
铜	金属键	339
钨	金属键	849
二氧化碳	范德瓦耳键	25
甲烷	范德瓦耳键	18
水	氢 键	51
氨	氢 键	35

由表 1-4 中看出, 典型的离子键和共价键的键能较大, 而且差别也大。金属键次之, 范德瓦耳键的键能最小, 氢键比范德瓦耳键强, 但与化学键的键能相比, 则可忽略, 这就充分说明了当有化学键存在时, 物理键虽然存在, 但常可忽略不计。

第三节 化 学 键

化学键又称主价键, 这是因为原子最外层电子没有填满, 在参加化学反应时, 都有相互争夺电子成为惰性气体的倾向。由于不同元素有不同的电子排布, 故可能导致不同的键合方式, 下面按键型分别予以介绍。

一、离子键

离子键是化学键中最简单的类型。因为在本质上, 它完全可以归结为静电吸引。离子键常发生在正电性元素(位于周期表左边的金属)和负电性元素(位于周期表右边的非金属)之间。NaCl和MgO是典型的离子键化合物。NaCl的生成, 涉及价电子由Na原子向Cl原子之间的输送。由于从1 mol Na原子中移走价电子需要的离解能 $E_1 = 496 \text{ kJ}$, 而1 mol Cl原子捕获一个电子所释放的能量 $E_2 = 349 \text{ kJ}$ 。因此, 1 mol Na和1 mol Cl反应, 需要 $E_1 - E_2 = (496 - 349) \text{ kJ} = 147 \text{ kJ}$ 的能量。在双原子分子中, 离子键的静电能由库仑定律计算。

一方面, 由库仑定律可知, 具有 Ze 和 $-Ze$ 电荷的两个粒子相互间的引力 F 为

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z^2 e^2}{r^2} \right) \quad (1-2)$$

式中 r ——原子间距;
 Z ——阳离子或阴离子的价数;
 e ——电子电荷数值;
 ϵ (或 ϵ_0)——介电常数(或真空介电常数)。

因此, 静电位能为

$$E_p = - \int_{\infty}^{r_0} F dr = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z^2 e^2}{r_0} \right) \quad (1-3)$$

另一方面,当两个电荷相反的离子逐渐接近,以致其电子云开始重叠时,即产生剧烈的排斥作用,这种斥力和相应的位能应正比于 $e^{-r/\rho}$ 。这里 ρ 是一个数值约为 0.03nm 的经验常数。该式表明,斥力是短程的,随 r 的降低将急剧升高。

当原子之间的距离处于平衡间距 r_0 时,引力和斥力之间平衡,整个势能最小(见图1-1b),

$$E_{p_0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z^2 e^2}{r_0} \right) + \lambda e^{-r_0/\rho} \quad (1-4)$$

式中 λ 、 ρ 为实验确定的物质常数。

实际上,最小势能 E_{p_0} 就是离子晶体的键能 E ,只不过符号相反。

一般说来,由于形成离子键的静电力来源于离子的过剩电荷,晶体中离子的电子云密度分布应是对称的,通常不应产生变形。因此离子键具有饱和性和无定向性的特点,这也是离子化合物具有配位数高,堆积致密的一个重要原因。

在离子键化合物中,负离子总要比正离子体积大,因此在考虑离子堆积时,首先要考虑负离子的堆积,负离子一般按立方堆积、立方密堆积和六方密堆积等方式进行。而正离子则占据负离子堆积所形成的立方体、正八面体和正四面体间隙的中心。

虽然离子间的作用力主要来源于过剩电荷,但在一定条件下也会通过电场相互作用产生极化,离子极化经常造成键力加强、键长缩短和配位数反常,严重的极化还会产生使离子键向共价键过渡。

离子键化合物构成整个固体无机化合物的一大部分。其中较重要的有 AB 型、 AB_2 型、 AB_3 型、 A_2B_3 型(A 为正离子, B 为负离子)离子化合物,氧化物是离子型化合物中较为典型的一类。在多元化合物中,也有相当一部分属于离子键化合物。

二、共价键

共价键最简单的形式是共价单键,出现在 H_2 分子中,当两个氢原子结合成 H_2 分子时,原子之间通过电子对产生结合的相互作用,形成共价键,



虽然,上面使用两个圆点代表共价键是有意义的,但使用价电子密度分布几率表达则更为合适。当两个处于基态的氢原子(图1-2a)相互接近时,它们的电子密度分布就相互作用并重叠(图1-2b),其重叠部分代表自旋方向相反的电子对的分子轨道。图中示出 H_2 分子在两核之间具有较高的电子密度,从静电作用角度出发,这也是合理的。

另一些元素组成的分子(如 N_2 、 O_2 、 F_2)和 H_2 分子一样,也形成共价键。其中 F_2 分子

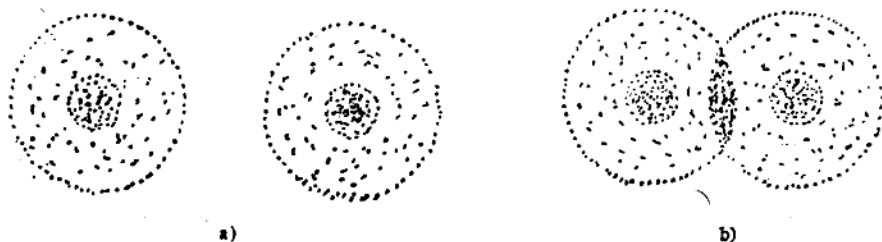
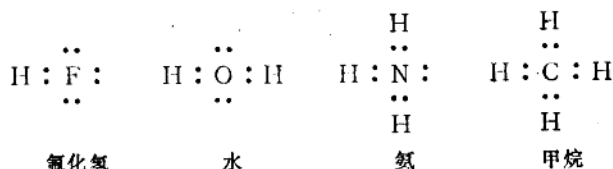


图1-2 氢原子的电子密度分布几率

a) 两个分开的氢原子的电荷分布 b) 氢分子的电荷分布

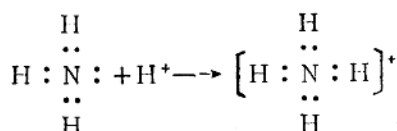
是共价单键（一个电子对），因为F原子的电子结构是 $1s^2 2s^2 2p^5$ ，而 O_2 与 N_2 则分别是双键和三键，因为O和N原子的电子结构分别是： $1s^2 2s^2 2p^4$ 和 $1s^2 2s^2 2p^3$ 。原子参加键的价电子越多，键能越高。例如， F_2 单键的键能是 154 kJ/mol ， O_2 双键的键能为 494 kJ/mol ，而 N_2 三键的键能为 942 kJ/mol 。

不同的原子之间也可形成共价键，例如：

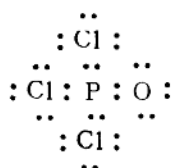


在上述情况下，每个原子贡献了一个电子以形成电子对。

另外一类共价键称为配位共价键，其特点是形成的共享电子对全由一个原子提供， H^+ 和 NH_3 结合生成 NH_4^+ 就是一例：



化合物 $POCl_3$ 是另一类配位共价键的实例。其中， $P-O$ 键的两个电子由P原子提供，而 $P-Cl$ 键中，一个电子由Cl提供，另一个电子由P提供：



共价键的键长与键能有一定的关系，如表 1-5 所示。

表 1-5 共价键的键长与键能

键	键长/nm	键能/(kJ·mol ⁻¹)	键	键长/nm	键能/(kJ·mol ⁻¹)
H—F	0.092	561	H—H	0.074	436
H—O	0.096	464	F—F	0.142	154
H—N	0.101	389	Cl—Cl	0.202	236
H—C	0.109	414	Br—Br	0.228	190
C=O	0.121	496	I—I	0.267	147
N≡N	0.110	942	H—Cl	0.128	428
C—C	0.154	347	H—Br	0.142	362
C=C	0.134	616	H—I	0.161	295
C≡C	0.120	837			

从表 1-5 中可看出，在碳-碳键中，三键键长比双键短，双键又比单键短，而键能则相反，三键键能比双键高，双键又比单键高。但双键的键能也不是单键的两倍，三键的键能也不是单键的三倍，这一明显的反常现象与多键的分子轨道有关。

所有的非金属元素原子，除了惰性气体以外，一般都倾向于形成共价键。由于共价键来源于电子共享，因此，原子形成共价键的数目必然受到其电子结构的限制，这就是共价键具