



北京理工大学 **211工程**

研究生规划教材

陶瓷及其复合材料

Ceramics
and Composites of Ceramic Materials

© 李云凯 周张健 / 编著

材料科学与工程



 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



北京理工大学 211工程
研究生规划教材

陶瓷及其复合材料

Ceramics
and Composites of Ceramic Materials

◎ 李云凯 周张健 / 编著

材料科学与工程

 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书是北京理工大学研究生院重点建设课程指定编写的系列教材之一。

本书编写过程中,参考了国内外近年来有关陶瓷材料、陶瓷复合材料方面的著作和论文,并综合了国内外科学研究、技术发展和生产的最新成果,系统地介绍了陶瓷材料的化学键、晶体结构、微观形貌及分析技术、力学和热学性能、陶瓷材料断裂力学,常用的陶瓷材料,以及高性能陶瓷复合材料的增强体、陶瓷基复合材料的组成和工艺过程,并介绍了高性能陶瓷复合材料的理论、技术和界面控制方法。同时介绍了高性能复合材料的设计、发展现状和发展前景。

本书除作为材料科学与工程专业研究生教材外,还可供从事高性能陶瓷及其复合材料科学研究和生产人员参考。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷及其复合材料/李云凯,周张健编著. —北京:北京理工大学出版社, 2007. 8

北京理工大学“211工程”研究生规划教材. 材料科学与工程

ISBN 978-7-5640-1292-2

I. 陶… II. ①李… ②周… III. 陶瓷复合材料-研究生-教材
IV. TQ174.75

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第096203号

出版发行/北京理工大学出版社

社 址/北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编/100081

电 话/(010)68914775(办公室) 68944990(批销中心) 68911084(读者服务部)

网 址/http://www.bitpress.com.cn

经 销/全国各地新华书店

印 刷/北京地质印刷厂

开 本/787毫米×960毫米 1/16

印 张/23.5

字 数/480千字

版 次/2007年8月第1版 2007年8月第1次印刷

印 数/1~3000册

定 价/38.00元

责任校对/张 宏

责任印制/李绍英

图书出现印装质量问题,本社负责调换

前 言

陶瓷材料是人类最先应用的材料之一。以硅酸盐为主要成分的传统陶瓷在国民经济和人民生活中起着极为重要的作用，至今仍然是国民经济重要的支柱产业，仍在继续发展。

随着现代科学技术的发展，在陶瓷材料领域出现了一个新的领域——先进陶瓷材料。它是人工合成的高纯原料经先进工艺制成的材料，与高新技术发展相辅相成。由于它的高性能与多功能，使它在信息、航空航天、生命科学等领域中，发挥了极其重要的作用，因此，有人预计 21 世纪将是“第二个石器——先进陶瓷的时代”。

新型陶瓷材料与传统陶瓷材料在组成、制备工艺、性能和用途等方面有很大差别，其结构与性能可以精确地控制。

随着现代科学技术快速发展，新型陶瓷材料的开发与生产发展异常迅速，新理论、新工艺、新技术和新装备不断出现，形成了新兴的先进无机材料领域和新兴产业。

科学技术的发展，对材料的要求日益苛刻，先进复合材料已成为现代科学技术发展的关键，它的发展水平是衡量一个国家科学技术水平的重要指标，因此世界各国都高度重视其研究和开发。复合材料的可设计性大，能满足某些对材料的特殊需求，特别是在航空航天技术领域的应用得到迅速发展。陶瓷基复合材料的研究，根本目的在于提高陶瓷材料的韧性，提高其可靠性，发挥陶瓷材料的优势，扩大应用领域。作为陶瓷复合材料的重要特点之一，增强体与基体之间的界面相对陶瓷复合材料性能具有重要影响。本书集中介绍了陶瓷基复合材料的界面类型、界面作用、界面优化和界面控制的基本理论和基本原理，突出介绍了高性能陶瓷复合材料界面的最新理论和最新技术。

全书共分三篇十六章：第一篇，基本理论，共十章，系统地介绍了陶瓷材料的化学键、晶体结构、微观形貌及分析技术、力学和热学性能、陶瓷材料断裂力学；第二篇，陶瓷材料，共两章，从氧化物和非氧化物的角度介绍了常用的陶瓷材料；第三篇，陶瓷基复合材料，共四章，系统地阐述了高性能陶瓷复合材料的增强体、陶瓷基复合材料的组成和工艺过程，并介绍了高性能陶瓷复合材料的理论、技术和界面控制方法。同时介绍了高性能复合材料的设计、发展现状和发展前景。全书取材丰富，既注重基础知识、概念，又重视实际工艺与应用，并注意吸收当今新型陶瓷材料的最新成就。撰写深入浅出，理论联系实际，运用大量图表对现有的新型陶瓷及其复合材料进行较全面的介绍。

本书可作为高等院校材料学专业的高年级学生和研究生教材，也可供从事材料科学与工程研究、生产的科技人员和高等院校教师参考。

全书由北京理工大学李云凯教授和北京科技大学周张健教授编著，最后由李云凯教授定稿。由于编著者水平有限，存在的缺点和不足请批评指正。

本书引用了许多参考文献，在此衷心感谢所引用文献的作者。

编者

目 录

第一篇 陶瓷通论

第一章 陶瓷的晶体结构	1
1.1 原子结合与化学键	1
1.2 晶体结构.....	12
1.3 陶瓷的晶体缺陷.....	29
第二章 陶瓷材料的显微结构	40
2.1 显微结构的定义和研究进展.....	40
2.2 陶瓷显微结构的组成.....	43
第三章 陶瓷结构和形貌分析	53
3.1 陶瓷材料显微结构的定量分析.....	53
3.2 扫描隧道显微镜.....	62
3.3 原子力显微镜.....	66
第四章 先进陶瓷原料的合成与处理	69
4.1 特种陶瓷原料的要求.....	69
4.2 超细（纳米）粉体的合成	71
4.3 特种陶瓷粉体的性能评价.....	79
4.4 原料的处理.....	90
第五章 陶瓷粉体的成型	95
5.1 坯料制备.....	95
5.2 注浆成型（胶态成型）	98
5.3 可塑成型	113
5.4 压制成型	120
5.5 坯体的干燥	128
第六章 特种陶瓷的烧结	133
6.1 烧结的基本理论	134
6.2 烧结方法	147
第七章 陶瓷材料的热学性能	157
7.1 材料的热容量	157

7.2	材料的热传导	158
7.3	材料的热膨胀	162
7.4	材料的热稳定性	163
第八章	陶瓷材料的强度	167
8.1	陶瓷材料强度的特征	167
8.2	陶瓷材料的抗弯强度	169
8.3	影响常温强度的因素	169
8.4	陶瓷材料的高温力学性能及影响因素	171
第九章	陶瓷材料断裂韧性及其测试	176
9.1	平面应变断裂韧性	176
9.2	断裂韧性常规测试方法	178
第十章	陶瓷材料的断裂力学	182
10.1	断裂力学的一些基本概念和基本理论	182
10.2	陶瓷断裂强度的 Weibull 分布的统计学特征	200

第二篇 常用陶瓷材料

第十一章	氧化物陶瓷材料	205
11.1	氧化铝陶瓷材料	208
11.2	氧化锆陶瓷材料	214
11.3	氧化镁陶瓷	220
11.4	氧化铍陶瓷材料	222
第十二章	非氧化物陶瓷	224
12.1	氮化物	224
12.2	碳化物	243
12.3	硼化物	259
12.4	二硅化钼陶瓷	266

第三篇 陶瓷基复合材料

第十三章	概论	267
13.1	现代复合材料发展史	267
13.2	复合材料的定义和分类	269
13.3	复合材料发展概况及趋势	273
第十四章	陶瓷基复合材料的增强体	276
14.1	增强体的概念和分类	276

14.2	无机非金属纤维	278
14.3	金属丝(纤维)	290
14.4	有机纤维(芳纶纤维)	291
14.5	晶须及颗粒增强物	294
第十五章	陶瓷基复合材料的界面及强韧化理论	297
15.1	复合材料界面的基本概念	297
15.2	界面模型和界面类型	302
15.3	对界面的要求	305
15.4	陶瓷基复合材料的增韧及界面控制	314
第十六章	陶瓷材料复合新技术	327
16.1	概述	327
16.2	原位复合技术	327
16.3	陶瓷基原位复合技术	328
16.4	自蔓延复合技术	331
16.5	梯度复合技术	338
16.6	纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (3 mol% Y_2O_3) 复合陶瓷	346
参考文献		364

第一篇 陶瓷通论

第一章 陶瓷的晶体结构

固态物质的物理、化学性质都与其组成和结构有关，与所有固体材料一样，物质结构和显微结构决定了陶瓷材料的各种基本性能，并影响了各种制造陶瓷材料的基本工艺。物质结构包括两个方面：一是原子外层的电子结构；二是原子和分子在空间组合的晶体结构。核外电子和原子核之间相互作用的程度决定了材料的电导、磁性、光学和热学性质；原子的空间组合、成键方式和晶体缺陷决定了材料的晶体结构、对称性和物理性质。

晶体结构的 Laves 规则是说晶体材料应当具有最高的结构对称性、最高配位数和原子的最密堆积。许多金属材料遵从这一规则，而多数陶瓷材料的结构相当复杂，影响其晶体结构的因素相当多。对材料结构的研究大多直接通过结构测试分析、理论计算以及对材料物理性质等测试后的分析，给出各种层次的结构信息。借助统计力学可以实现微观结构与宏观性质的联系。研究材料的结构包括材料的电子结构、晶体结构和晶体缺陷。为了搞清楚晶体结构的本质和形成，必须对原子结构有一定的了解。近代原子物理知识是更好地理解陶瓷材料结构的基础。本章主要讨论电子结构和晶体结构的一般问题及陶瓷的晶体缺陷。

1.1 原子结合与化学键

1.1.1 原子的电子结构

关于原子结构的现今知识是以量子理论和波动力学的发展为基础的。人们对原子中电子的分布和运动状态的了解，起初受到光谱的启发。1865 年 J. C. Maxwell 指出光是电磁波，即是电磁辐射的一种形式。电磁辐射包括无线电波、TV 波、微波、红外、可见光、紫外、X 射线、 γ 射线和宇宙射线。可见光仅是电磁辐射的一小部分，波长范围是 400 nm（紫光）至 700 nm（红光）。太阳光或白炽灯发出的白光，通过玻璃三棱镜时，所含不同波长的光可折射成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等没有明显分界线的光谱，这类光谱称为连续光谱。原子得到能量（高温、通电）会发出单色光，经过棱镜分光得到

线状光谱，即原子光谱。原子光谱属于不连续光谱。每种元素都有自己的特征线状光谱。如图 1-1 为氢原子的光谱图。

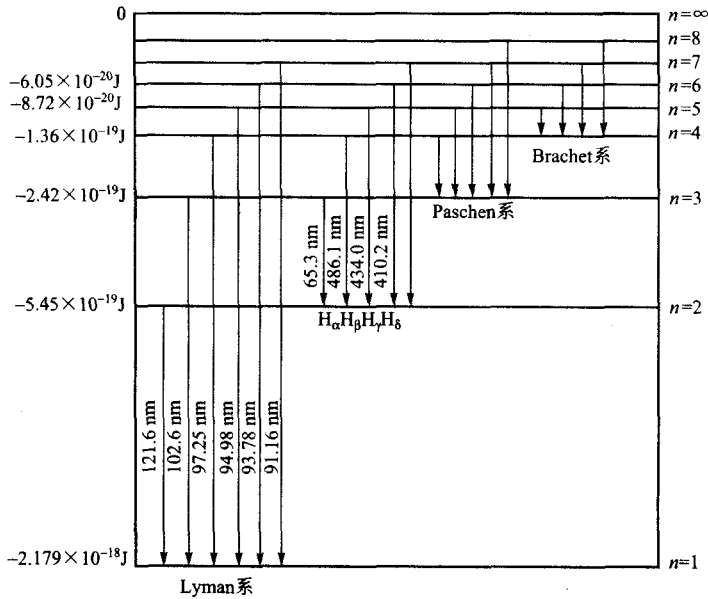


图 1-1 氢原子光谱与氢原子能量

在 1900 年以前，大量的由各种原子发射的具有一系列特征谱线的光谱资料，热辐射对频率的依存关系以及光电子发射现象的特点，都不能用经典连续介质物理得到满意的解释。普朗克在 1900 年对热辐射作了成功的解释，他提出辐射是以能量子或光子为单位不连续地发射的，光子具有的能量为 $h\nu$ ， ν 是频率， $h = 6.623 \times 10^{-34} \text{ J/s}$ ，是一个普适常数。爱因斯坦在 1905 年用同一个概念解释了光发射现象。不到十年，丹麦物理学家玻耳 (Bohr) 在 1913 年提出了一个原子结构模型，如图 1-2 所示。玻耳做了三点假设：① 核外电子只能在有确定半径和能量的轨道上运动，且不辐射能量。② 通常，电子处在离核最近的轨道上，能量最低 (基态)，原子得到能量后，电子被激发到高能轨道上，原子处于激发态。③ 从激发态回到基态释放光能，光的频率取决于轨道间的能量差。玻耳提出的这个概念可以满意地解释实验得到的光谱线系列。

1924 年，法国科学家 L. de Broglie 认为：既然光具有二象性，则电子等微观粒子也可有波动性，他指出，具有质量为 m ，运动速度为 v 的粒子，相应的波长为

$$\lambda = h/mv = h/p$$

式中， p 为动量，de Broglie 这一关系式将电子的粒子性 (p 是粒子性的特征) 与波动性 (λ 是波动性的特征) 定量地联系起来。

1927年, Davisson 和 Germer 应用 Ni 晶体进行的电子衍射实验证实了 de Broglie 的假设: 电子具有波动性。将一束电子流经一定电压加速后通过金属单晶体, 就像单色光通过小圆孔一样发生衍射现象, 在感光底片的屏幕上, 得到一系列明暗相间的衍射环, 如图 1-3 所示。

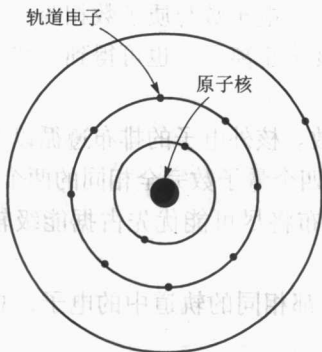


图 1-2 Bohr 原子结构示意图

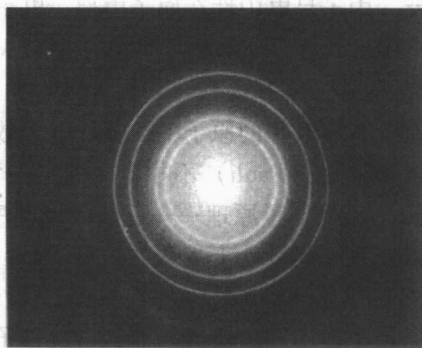


图 1-3 电子衍射环纹示意图

由于微观粒子的运动具有波粒二象性, 其运动规律需用量子力学来描述。它的基本方程是 Schrödinger 方程。Schrödinger 方程是 1926 年, 奥地利物理学家 E. Schrödinger 对经典光波方程进行改造, 提出的一个偏微分方程

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

式中: ψ 称为波函数; E 为总能量 (势能 + 动能), J ; V 表示势能, J ; m 为微观粒子的质量; h 为 Planck 常数; x, y, z 表示空间直角坐标。

在不同条件下, 能解出不同的 E 和 ψ , 这里所说的条件要用三种量子数来表示。

(1) 主量子数 $n, n=1, 2, 3, \dots$ (非零的正整数), n 与电子能量有关, 不同的 n 值, 对应于不同的电子壳层。

(2) 角量子数 $l, l=0, 1, 2, \dots, n-1$ (n 个从零开始的正整数), 不同的 l 取值对应不同的电子亚层, l 决定了 ψ 的角度函数的形状。

(3) 磁量子数 $m, m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 不同的 m 取值决定了 ψ 的角度函数的空间取向。

n, l, m 一定, 轨道也就确定, 只有引用了这三种量子数, 才能从 Schrödinger 方程解出有意义的结果。后来从实验和理论的进一步研究, 又引入了一个用来表征电子自旋运动的第四种量子数。

(4) 自旋量子数 $M_s, M_s = +1/2$ 或 $-1/2$ 。 $+1/2, -1/2$ 表示电子的两种不同的自旋方式。

自由原子由带正电荷的原子核和带负电荷的电子集团组成, 在一定条件下原子核仅由质

子和中子组成。质子的质量约为 1.673×10^{-27} kg，中子是 1.675×10^{-27} kg，质子和中子的质量约为电子的 1 800 倍。电子的质量是 9.11×10^{-30} kg，原子的半径约为 10^{-10} m 数量级。而原子核很小，其半径不超过 10^{-14} m。一个质子具有正电荷。该值与电子电荷相等，但符号相反。中子呈电中性在原子内部，电子围绕原子核运动，电子数与质子数相等，故整个原子呈电中性。在一定条件下，原子可以失去某些电子，变为正离子；也可得到一些电子，变为负离子。

在含有多电子的原子中，核外电子数等于其原子序数。核外电子的排布遵循以下原则：

(1) 鲍林 (Pauli) 不相容原理：一个原子不可能有四个量子数完全相同的两个电子。

(2) 最低能量原理——近似能级顺序：核外电子分布将尽可能优先占据能级较低的轨道，以使系统能量处于最低。

(3) 洪德 (Hund) 规则：处于主量子数和角量子数都相同的轨道中的电子，总是尽先占据磁量子数不同的轨道，而且自旋量子数相同。

1.1.2 原子之间的相互作用和结合

在自然界，单原子往往是不能存在的，通常都是原子结合成集团，再组成物质或材料。同种原子组成元素，异种原子组成化合物，自然界中纯元素物质是很少的，更多的是化合物，当人们掌握了各种原子相互结合的规律后，就可以合成出无穷无尽的对人类有用的物质，也可以在自然界千万种化合物中提取有用的元素。

材料本身是物质，或由各种物质组成的。物质都是由原子或分子结合而成。不论什么物质，其原子结合成分子或固体的力（结合力）从本质上讲都起源于原子核和电子间的静电交互作用（库仑力）。要计算结合力，就需要知道外层电子（价电子）围绕各原子核的分布。根据电子围绕原子的分布方式，可以将结合键分为 5 类，即：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电子分布方式，但它们都满足一个共同的条件（或要求），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，如 $(1S)^2$ 、 $(NS)^2$ 、 $(NP)^6$ 和 $((n-1)d)^{10}(NS)^2(NP)^6$ 。由于“八电子层”结构（即 $(NS)^2(NP)^6$ 结构）是最普遍、最常见的稳定电子结构，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。其结合方式有两大类型，即基本结合和派生结合。在基本结合中包括离子键、共价键、金属键，派生结合包括分子极化，分散效应、氢键。在前一类结合中伴随着电子的交换，又称为化学键合，后一类结合中不产生电子的交换，称为物理结合，但这两类结合时原子之间的吸引力仍属于电场力作用。键性质不同，材料的基本性能会存在很大差异，如表 1-1 所示。形成稳定陶瓷材料的主要作用力是正负离子间的静电引力，以及原子间共有电子对形成的共价结合，离子键和共价键晶体一般具有高熔点和高硬度。

图 1-1 不同键合对应晶体的基本性质

晶体类型	组成粒子	粒子作用力	物理性质			键的性质	例
			熔沸点	硬度	熔融导电性		
金属晶体	原子、离子	金属键	高或低	大或小	好	无饱和性， 无方向性	Cr, K
原子晶体	原子	共价键	高	大	差	有饱和性， 有方向性	SiO ₂
离子晶体	离子	离子键	高	大	好	无饱和性， 无方向性	NaCl
分子晶体	分子	分子间力	低	小	差	有饱和性， 有方向性	干冰

一、离子键

离子键是化学键中最简单的类型，它本质上完全可以归结于静电吸引。当正电性元素和负电性元素结合时，正电性元素失去电子，同时负电性元素得到电子，从而各自形成正离子和负离子。这两种元素依靠静电作用结合起来，这种结合方式就称为离子键。图 1-4 表示离子键的结合原理。

离子键的本质可以用 KCl 的生成来说明。当将一个中性的钾原子电离成 K^+ 时，消耗电离能 4.34 eV。而一个中性氯原子获得一个电子变为 Cl^- 时，可得到电子亲和能 3.82 eV。这就是说，将两者离子化时需要净消耗 0.52 eV 能量（图 1-5）。当正负离子靠近时，产生库仑引力能 $E = -e^2/4\pi\epsilon_0 R$ (J)，这里 e 是

电子电荷， ϵ_0 是真空介电常数。随着离子靠拢，分子就更加稳定。然而，当互相接近的离子的电子层开始重叠在一起时就会产生强大的斥力。这种斥力的产生是由于包里不相容原理只容许一个电子处于每一种量子态。互相接近的电子壳层的重叠会使电子进入较高的能态。此外，当离子靠近时波函数会改变，故随着离子间距离的减小每个量子态的能量均连续地增加。当电子壳层相互重叠时，这种排斥能迅速增加，而在离子相距较远时，这部分能量的作用很小。假设这一项能量按 $1/R^n$ 变化， n 的典型值是 10 时就能满意地描述这种行为。这样 KCl 分子的总能量为

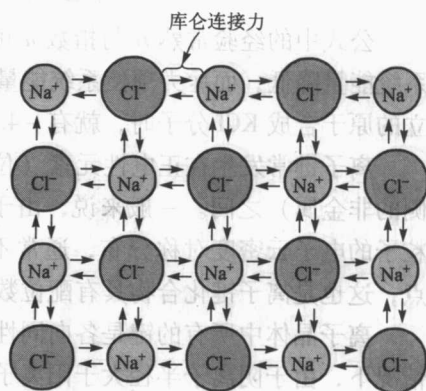


图 1-4 NaCl 的离子键合示意图

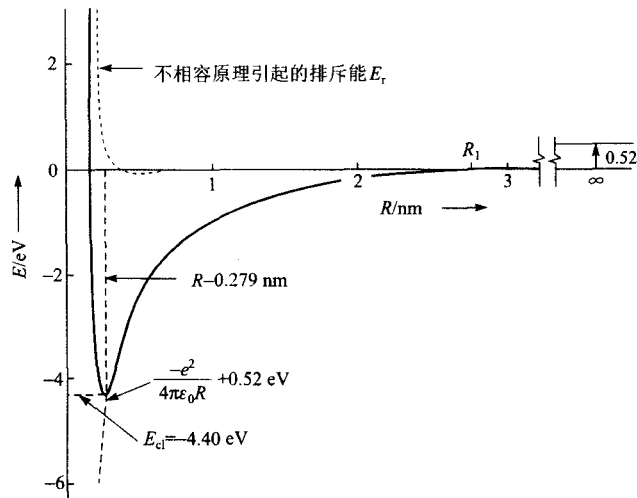


图 1-5 K^+ 和 Cl^- 的总能量与核间距 R 的关系

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{B}{R^n} + 0.52 \text{ eV}$$

公式中的经验常熟 B 与指数 n 可以从物理性质来计算。式中第一项（库仑引力项）使系统能量降低，而斥力项使系统能量增加，综合计算就有一个能量的最低值。这样，当从孤立的原子合成 KCl 分子时，就有 -4.4 eV 左右的生成能。

离子键常发生在正电性元素（位于周期表左侧的金属）和负电性元素（位于周期表右侧的非金属）之间。一般来说，由于形成离子键的静电力来源于离子的过剩电荷，晶体中粒子的电子云密度对称分布，通常不会产生变形。因此离子键具有无饱和性和方向性的特点，这也是离子键化合物具有配位数高、堆积致密的一个重要原因。

离子晶体中所有的键是各向同性的，可将其晶体结构看做球状粒子的最密堆积，在一般情况下，由于阴离子半径大于阳离子半径，所以阴离子堆积方式决定了晶体的基本结构形式（在阳离子半径大于阴离子半径时，阳离子的堆积方式则起决定作用），离子晶体的基本结构为立方密堆积和六方最密堆积，而离子半径小的离子则以不同方式填充在各种密堆积结构的不同间隙处，从而得到不同的离子晶体结构。

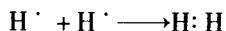
离子键物质的导电性一般不好，因为电荷的流动需要通过离子的移动来实现，而这些离子的尺寸通常很大，不像电子那样容易移动。碱金属卤化物以及 II 族元素和 VI 族元素的化合物主要是离子型的。大多数其他无机化合物的特点是部分离子、部分共价型的。

二、共价键

有些元素得失电子的趋势大体相同，既可以形成正离子，也可以形成负离子。这些元素

在不同条件下能以不同的结合方式与其他元素结合。这类元素自身之间相互结合时，则多以共价键的方式结合。所谓共价键，是指相邻原子各给出一个电子，作为这两个原子的公共电子，又称为共价电子。这两个相邻原子便通过共价电子结合起来，是两个原子共有最外层电子的键合。为实现共用电子云的最大重叠，这种键合既有饱和性，又有方向性。周期表中同族非金属元素的原子通过共价键而形成分子或晶体。典型的例子有 H_2 ， O_2 ， F_2 ，金刚石，SiC 等。此外，许多碳-氢化合物也是通过共价键结合的。在这些情况下，不可能通过电子的转移使每个原子外层成为稳定的八电子层（或 $1S^2$ ）结构，也就是说，不可能通过离子键而使原子结合成分子或晶体。然而，相邻原子通过共用一对或几对价电子却可以使各原子的外层电子结构都成为稳定的八电子层（或 $1S^2$ ）结构。例如，形成氢分子时 2 个氢原子都通过共用一对电子获得了 $1S^2$ 的稳定外层结构。同样，两个氧原子通过共用两对价电子获得八电子层的稳定结构，形成稳定的氧分子。在金刚石晶体中，每个碳原子贡献出 4 个价电子，和 4 个相邻的碳原子共用，因而每个碳原子的外层达到八电子层的稳定结构。

共价键合的结合力也来源于静电引力。参与共价键合的两个原子相应轨道上的电子各有一个、且自旋方向是相反的，当两个原子的吸附力保持在均衡位置时达到稳定。共价键合可发生在同类原子如 H_2 、 O_2 、 N_2 分子，也可发生在异类原子中，如水（ H_2O ）、甲烷（ CH_4 ）等分子。当共有电子对称地分布于两个原子之间，此种共价键便称为非极性（或均匀极性）共价键。反之，当共用电子对不是对称地分布于两个原子之间，而是靠近某原子（因为它们对电子的引力更强），此种共价键便称为极性共价键。如果此时分子中正、负电荷中心不重合，这种分子便称为极性分子。氢分子（ H_2 ）是同类原子中最简单的共价键合，两个氢原子结合成氢分子时，没有一个原子能完全占有成键电子而形成闭合电子层的，它们只能共用电子，我们用简单的点符号来描述共价键是方便的，点的数目为价电子数。则



单质分子（ O_2 、 N_2 、 F_2 等）也是通过共价键结合，这时是 P 电子共用。因为氟原子（ $1S^2$ 、 $2S^2$ 、 $2P^5$ ）要达到氖的电子排布只缺少一个电子，而氧分子（ O_2 ）和氮分子（ N_2 ）分别为双重键和三重键，这是由氧原子的电子结构（ $1S^2$ 、 $2S^2$ 、 $2P^4$ ）和氮原子的电子结构（ $1S^2$ 、 $2S^2$ 、 $2P^3$ ）所决定。异类多原子也能结合成共价键分子，在这些情况中参加键合的原子各贡献一个电子形成价电子对。

另一类共价键叫做配位共价键，是两个共用电子仅由键合原子之一单独提供时发生。由于共价键的结合力非常强，以这种方式结合的材料常常塑性很差，而且导电性和导热性都不好。因为当电子发生移动时，首先要先使共价键断开，而这又需要在很高的温度或电压下才能实现。许多陶瓷、半导体和高分子的结合方式属于部分或全部的共价键。这也可以解释为什么陶瓷等材料受碰撞时容易破碎，它们又为什么可以作为绝缘材料。

三、金属键

处于凝聚状态的金属原子，将它们的价电子贡献出来，作为整个原子基体的共有电子。

这些共有化的电子也称为自由电子。自由电子组成所谓电子云或电子气，在点阵的周期场中按量子力学规律运动。而失去了价电子的金属原子成为正离子，嵌镶在这种电子云中，并依靠与这些共有化的电子的静电作用而相互结合。这种结合方式就称为金属键。由于失去的这些价电子不再固定于某一原子位置，所以金属键物质具有很好的导电性能。在外加电压作用下，这些价电子就会运动，并在闭合回路中形成电流。

金属键与离子键和共价键一样是一种重要的化学键，但对陶瓷而言并不重要。

四、极化键

一些本身不易得失电子的中性原子或分子相互结合时，其内部的电子可能发生不均匀的重新分布。这种电荷不均匀性使其一端呈现负电性，另一端呈现正电性，这种现象称为原子或分子的极化。被极化了的原子或分子之间，依靠正负极的相互作用而结合起来，就是所谓的极化键，又称为范德华（Van Der Waals）键，如图1-6所示。范德华键也称分子键，它是电中性的原子或分子之间的非化学键长程作用力。所有惰性气体原子在低温下就是通过范氏力而结合成晶体的。 N_2 ， O_2 ， CO ， Cl_2 ， Br_2 和 I_2 等由共价键结合而成的双原子分子在低温下聚集成所谓分子晶体，此时每个结点上有一个分子，相邻结点上的分子之间就存在着范德瓦尔斯力。正是此种范氏力使分子结合成分子晶体（分子键的名称即由此而来）。范德瓦尔斯力按原因和特性可分为三部分：取向力、诱导力和色散力。

范德华力（分子间力）是决定物质的沸点、熔点、汽化热、熔化热、溶解度和表面张力等物理化学性质的重要因素。与化学键相比较，分子间相互作用能通常很小，数量级为 $(0.1 \sim 1 \text{ kcal}^{\text{①}}/\text{mol})$ ，作用力的范围约 $(3 \sim 5 \text{ \AA}^{\text{②}})$ ，没有方向性和饱和性。范德瓦尔斯力普遍存在于惰性气体及分子性固体和液体之中，尽管这种引力非常小，但在超细陶瓷粉体的团聚现象中，却具有十分重要的作用。

当氢原子出现这种极化现象时，又称为氢键，如图1-7所示。氢键是一种特殊类型的物理键，它比范德华键或永久偶极键要强得多，但比化学键弱。在 HF ， H_2O ， NH_3 等物质中，分子内都是通过极性共价键结合的，而分子之间则是通过氢键连接的。

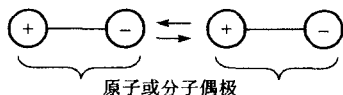


图1-6 极性分子间的范德华力示意图

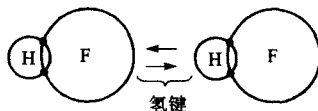


图1-7 HF氢键示意图

① $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$

② $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$

形成氢键必须满足以下两个条件：(1) 分子中必须含氢；(2) 另一个元素必须是电负性很强的非金属元素（F、O 和 N 分别是ⅦB、ⅥB 和ⅤB 族的第一个元素）。这样才能形成极性分子，同时形成一个裸露的质子。氢键结合是方向性的，由于氢键比范德瓦耳键强，所以氢键结合的物质，其液态的稳定温度范围比范氏键合的更宽。

氢键基本上还是属于静电吸引作用，它的键能一般在 41.84 kJ/mol 以下，比化学键的键能要小得多，和分子间作用力的数量级相近，所以通常说氢键是较强的有方向的分子间作用力，但与分子间作用力有两点不同：饱和性和方向性。能够形成氢键的物质是很广泛的，如水、胺、羧、酸、无机酸、水合物、氨合物等。在生命体中具有意义的基本物质（蛋白质、脂肪、糖）都含有氢键。氢键主要存在于固体和液体中。

极化键是一种二次键，属于物理键合。物理键合的作用力也是库仑引力，但在这些键合过程中不存在电子的交换，是电子在其原子或分子中的分布受到外界条件的影响产生分布不均匀而引起原子或分子的极性结合。一个分子里的原子之间通过共价键或离子键相结合，这是一次键。这些分子之间则又通过极化键相结合。水加热到沸点时，水分子之间的极化键发生断裂，从而使水变成蒸汽。此时水分子里的氢原子和氧原子之间的结合键仍起作用。要破坏水分子里的氢原子和氧原子的结合键，则需要更高的温度。物理键合的大小直接影响物质的许多物理化学性质，如熔点、沸点、溶解度、表面吸附等。极化键能够戏剧性地改变材料的性能。例如高分子材料通常是共价键结合，所以共价键的 PVC 塑料似乎应该是脆性的。但是这种材料中含有许多很长的链状的分子，每个分子链的内部的原子是通过共价键结合的，而这些链状分子之间却是通过极化键相互结合的。当极化键发生断裂，链状分子之间就可以滑移，从而使 PVC 塑料发生变形。这样，共价键的 PVC 塑料不再是脆性材料了。

五、混合键合

事实上，在材料中离子键、共价键、金属键和极化键这四种结合键并不能截然分开。任意两种类型的结合键之间都有不同程度的过渡型或中间型。许多陶瓷中即既存在离子键合又有共价键合，属于介于离子键和共价键之间的混合键。表 1-2 为典型陶瓷材料的结合键特点。

表 1-2 化合物陶瓷材料的结合键

化合物	LiF	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Si ₃ N ₄	SiC	Si
电负性/eV	3.0	2.3	2.0	1.7	1.2	0.7	0
离子键/%	89	73	63	51	30	11	0
共价键/%	11	27	37	49	70	89	100

键的离子性程度可用电负性的概念做半经验性的估计。从前面的讨论已经知道，原子间结合的本质是核外价电子行为决定的。假定有 A、B 两类原子，如果价电子在 A、B 原子周