

李一鸣

材料科学基础

CAILIAOKEXUEJICHU CAILIAOKEXUEJICHU

东南大学出版社

材料科学基础

李一鸣

东南大学出版社

(苏)新登字第 012 号

内 容 提 要

本书系统地介绍了自然界各种物质,从原子、分子到晶体、非晶体、固溶体、溶液、胶体、金属、聚合物、陶瓷等的内部结构与材料性质的关系。同时还介绍了相图与热处理、表面和表面现象以及材料的力学性质、耐久性质、热学性质,最后简单地介绍了复合材料。

本书是在作者教学讲义的基础上编写而成,可作为土木类各专业的教学用书,亦可供有关研究人员和科技工作者参考。

责任编辑:刘柱升

材 料 科 学 基 础

李一鸣

东南大学出版社出版发行

南京四牌楼 2 号 邮编:210018

南京东颖印刷厂印刷

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7.44 字数 207 千

1993 年 3 月第 1 版 1993 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—1000 册

ISBN 7-81023-741-1

TG·5

定价:5.40 元

前 言

广义地讲,材料是指人们思想意识以外的所有物质。与现代工业技术最密切的工程材料可浓缩为金属、聚合物和陶瓷三大类。这三大类材料构成了一个国家的物质基础,由它们的品种、数量和质量,可判断一个国家的现代化程度。从科学研究方面看,当前我国正在进行着以信息为核心的技术革命,它主要以新材料、新能源、激光、海洋开发、宇航工业等新兴技术群为主要标志。其中,新材料是其它新兴技术的物质基础。因此,作为一名科技人员,应当努力通晓工程材料。

任何一项工程,都是由各种材料组合而成的。不了解材料的性能,特别是不了解这种性能是由何而来,则人们就无法得心应手地使用材料,更谈不上改造材料,势必会给工程造成想象不到的损失。根据笔者实际工作中的感受,不少技术人员因缺乏有关材料的知识,而给工程带来危害的事例屡见不鲜。由此看来,工科学生多学一点有关材料的知识是十分必要的,这也是编写此书的本意。

材料科学这一词被提出来还是近 20 几年的事。随着社会生产的发展和人类改造客观世界的深入,仅靠传统学科解决不了的难题不断出现,必须借助其他学科的理论手段,形成了学科间的相互渗透与交叉,于是涌现出了与传统学科分类迥然不同的跨学科科学——材料科学。它的主要任务是研究材料的分子或原子结构、微观及亚微观结构(组织)与材料性质之间的关系。

不论什么材料都存在一个微观结构与宏观性质之间的关系问题,而材料科学就象一把万能的钥匙,人们利用它可以解开有关材料的许多奥秘。别指望读完本书就能拿到那把万能钥匙,但它确实能提高分析问题和解决问题的能力。

本书是在给土木类专业学生试用教材的基础上编写而成的。它的特点是尽量避免繁琐的公式推导,侧重于定性分析,运用浅显易懂的语言解释清楚材料内部结构与其性能的关系。

由于笔者水平所限,书中难免有疏漏和错误之处,恳请读者给予指正。

应该提及的是,在编写和筹备出版本书过程中,得到了邓学钧教授的鼎力相助,在此深表谢忱。

李一鸣

1992年7月于东南大学

目 录

第一章 原子结构	(1)
1.1 原子、原子核和同位素.....	(1)
1.2 电子	(3)
1.3 电子云	(4)
1.4 核外电子排布	(5)
1.5 原子尺寸.....	(10)
1.6 元素的化学性质与原子结构的关系.....	(11)
第二章 分子结构	(12)
2.1 离子键.....	(12)
2.2 共价键.....	(14)
2.3 金属键.....	(15)
2.4 键参数.....	(16)
2.5 电负性.....	(18)
2.6 极性分子与非极性分子.....	(19)
2.7 氢 键.....	(20)
2.8 范德瓦耳力(键).....	(20)
2.9 多种键型化合物.....	(22)
第三章 晶体结构与非晶体结构	(23)
3.1 晶 体.....	(23)
3.2 空间点阵.....	(25)
3.3 晶 胞.....	(29)
3.4 配位数.....	(33)
3.5 晶面与晶向.....	(34)
3.6 晶体类型.....	(37)
3.7 实际晶体.....	(39)

3.8	非晶质固体结构	(41)
第四章	固溶体	(43)
4.1	金属中的固溶体	(43)
4.2	化合物中的固溶体	(47)
4.3	固溶体在性能方面的特点	(48)
第五章	溶液	(50)
5.1	溶液的一般概念和溶液浓度的表示方法	(50)
5.2	溶液的形成	(53)
5.3	固体在水中的溶解度	(53)
5.4	稀溶液的通性	(54)
第六章	胶体	(59)
6.1	分散体系与分散度	(59)
6.2	溶胶的制备	(61)
6.3	溶胶的一般性质	(64)
6.4	溶胶粒子表面的双电层	(65)
6.5	大分子化合物溶液概述	(66)
6.6	大分子在溶液中的形态	(67)
6.7	凝胶	(68)
第七章	金属	(70)
7.1	概述	(70)
7.2	决定金属性能的基本因素	(71)
7.3	金属的晶体结构	(73)
7.4	合金金属的结构	(76)
7.5	金属的变形过程	(77)
7.6	金属的塑性变形	(80)
7.7	金属的冷加工和热加工	(90)
第八章	聚合物	(91)
8.1	概述	(91)
8.2	聚合物结构的特点	(100)
8.3	大分子链间的作用力及其聚集态	(105)
8.4	线型无定形高聚物的三种物理状态	(108)

8.5	聚合物的粘度	(112)
第九章	陶 瓷	(116)
9.1	概 述	(116)
9.2	组成陶瓷的基本相及其变化	(117)
9.3	陶瓷的一般性质和用途	(125)
第十章	相图和热处理	(126)
10.1	相 图	(127)
10.2	铁碳相图	(139)
10.3	铁碳合金的成分、组织与性能的关系	(141)
10.4	热处理	(144)
第十一章	界面和表面现象	(151)
11.1	表面(界面)能和表面(界面)张力	(151)
11.2	表面张力的测定方法	(153)
11.3	表面活性剂	(158)
11.4	固体表面的吸附	(169)
11.5	色谱法	(169)
第十二章	材料的力学性质	(171)
12.1	弹 性	(171)
12.2	塑 性	(175)
12.3	粘 性	(176)
12.4	强 度	(177)
12.5	延 性	(178)
12.6	脆 性	(178)
12.7	韧 性	(178)
12.8	硬 度	(178)
12.9	流变性	(179)
第十三章	材料的耐久性	(190)
13.1	金属材料的耐久性	(190)
13.2	对金属材料腐蚀的抑制	(201)
13.3	水泥混凝土的耐久性	(203)
13.4	聚合物的耐久性	(207)

13.5 聚合物防老化的措施.....	(214)
第十四章 材料的热学性质	(215)
14.1 热的定义.....	(215)
14.2 热 容.....	(215)
14.3 热导率.....	(217)
14.4 软化点、闪火点、燃烧点.....	(218)
14.5 热膨胀.....	(218)
第十五章 复合材料	(220)
15.1 概 述.....	(220)
15.2 复合材料的特性.....	(222)
15.3 复合理论简介.....	(224)
附 录	(226)
附表1 一些物理常数.....	(226)
附表2 常用元素表.....	(227)
参考文献	(230)

第一章 原子结构

材料的种类甚多,性质各异,即使属于同种类型的材料,也能表现出迥然不同的性质。材料的这种多样性与多变性,是其固有的内在因素在一定外界条件下的综合反映。在讨论决定材料性质的内在因素时,首先应从原子的结构出发。

1.1 原子、原子核和同位素

自然界中的物质都是由一种或一种以上的化学元素组成的。每种元素又是由固定的原子组成的。1911年英国物理学家卢瑟福(L·E·Rutherford)透过金箔散射 α 粒子试验提出了他的假说,认为原子具有行星式结构,即原子的中心有一个体积很小集中了全部正电荷和大部分质量的原子核,核外有沿着不同轨道旋转的电子。

卢瑟福的这种假说是现代关于原子结构理论的起点,经过后来不少科学家的试验证实,含核模型的基本概念是正确的。不过该理论还不够完善,例如不能精确指出原子中有多少正电荷,核外有多少电子,电子在核外是如何分布和运动的等等。这些问题是由后来的科学家们通过各种试验一一解决的,其中如英国青年物理学家莫斯莱(H·G·Moseley)发现原子核中的正电荷数和核外电子数都恰好等于原子序数;英国物理学家查德威克(J·J·Chadwick)发现原子核是由质子和中子构成的,且中子是一种不带电的核粒等等。

通过近代对天然放射性元素的研究发现,原子核的内部组成十分复杂,它是由许多种叫做“元粒”的基本粒子组成的。这些元粒除包括质子、中子(统称为核子)外,还有 α 粒子、 β^- 电子、正电子、微中子、介子(π 介子、 μ 介子、 λ 超子)等等。

原子直径的数量级为 10^{-10}m ,核直径的数量级为 10^{-15}m ,两者相比,宛如一粒米丢在大礼堂里一般。

质子的质量为 $1.6726 \times 10^{-25}\text{g}$,中子的质量为 $1.6748 \times 10^{-25}\text{g}$,由于这些数值很小,计算起来很不方便,因此,通常取用它们的相对质量数作为原子量,就是说原子量是一种没有量纲的数量,它仅是一种相对比值,是一个不名数。

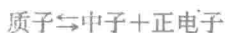
原子量是以碳-12 原子质量的 $1/12$ 为标准单位所表示的各种元素原子的相对质量。碳原子的质量为 $1.9927 \times 10^{-24}\text{g}$,它的 $1/12$ 为 $1.6606 \times 10^{-25}\text{g}$,质子和中子的相对质量分别是 1.007 与 1.008,取整数都为 1。

电子的质量仅是质子质量的 $1/1836$,与质子相比,可略而不计,故原子的质量可由核内的质子与中子的相对质量之和表示。通常把这个质量和用符号 A 表示,称为质量数,若用 Z 表示核内质子数(即原子序数=核电荷数=核外电子数), N 表示核内中子数,则

$$\text{质量数}(A) = \text{质子数}(Z) + \text{中子数}(N)$$

原子核的符号常用 ${}^A_Z E$ 表示,其中 E 代表元素符号, Z 代表原子序数, A 代表质量数。例如 ${}^{238}_{92}\text{U}$ 代表一种铀原子核,它是第 92 号元素原子的一种核,其中有 92 个质子,质量数为 238,核中的中子数 $N = 238 - 92 = 146$ 个。

尽管近代人们在原子核中发现了多种核元粒,但现在仍公认为原子核的基本结构是中子和质子组成的。此即所谓中子—质子理论。这个理论还提出了中子和质子可以相互转化的学说,即核中的中子和质子依下式互相转化:



这个学说能够说明天然放射性元素的 β 放射和相应的原子转变,也能说明人工放射现象中的正电子放射。换句话说,这个理论认为电子或正电子并不是先天就存在于原子核中的,而是由于核中发生了变化后衍生出来的。

我们知道,具有相同核电荷数(即质子数)的同一类原子的总称叫做元素。就是说,同种元素的原子其质子数是相同的。但科学研究表明,它们的中子数并不一定相同,人们把原子中具有相同质子数和不同中子数的同一元素的原子互称同位素。例如氢元素就有三种同位素: ${}^1\text{H}$ 、 ${}^2\text{H}$ 和 ${}^3\text{H}$,它们的中文名称分别为氕、氘和氚。同一元素的各种同位素虽然质量数不同,但它们的化学性质几乎完全一样,因此用化学的方法不能把它们分开。为了达到把它们分开的目的,一般只有利用它们物理性质的些微差异。利用这一点,英国物理学家阿斯吞(F·W·Aston)在1922年成功地分离了一些同位素。根据这一原理,在工业上可以将铀- ${}_{235}\text{U}$ 从天然铀(由铀-238,铀-235和铀-234组成)中分离出来,作为利用原子能的一种主要原料。

现在人们已发现自然界中约有3000种元素和同位素,本世纪核物理学界用人工方法合成了一千多种人造元素和放射性同位素。

1.2 电子

电子是一种基本粒子,它与原子核共同组成原子。电子带负电荷,其电量为 0.16×10^{-18} 库/电子,这个数量通常被认为是单位电荷量。根据丹麦物理学家玻尔(N·Bohr)的原子结构理论认为,电子是以很高的速度($1/10 \sim 1/100$ 光速)按确定的轨道绕原子核作旋转运动。同时他还指出,原子中的电子仅能在某些圆球形轨道上运动(这些轨道又叫做能级或电子层),这些轨道都以原子核为球心包围在原子核的外围。靠近原子核的轨道其能级低,离原子核越远的轨道能级越高。在低能级轨道运动的电子其能量低,在高能级轨道上运动的电子其能量相应地高。现将氢原子的能级图示于图1-1。图的左边 n 表示能级, $n=1$ 能级最低, n 愈大能级愈高。图的右边表示各能级相应的能量数值。注意,这些数值都是负的,通常用负号表示吸引的意思。能级愈低,能量的绝对值越大,电子被吸引得越牢。我们感兴趣的是最顶端的能级,因为它能容纳价电子。施加一个不大的电场,就可以将这些价电子移出原子,而得到带正电的阳离子。这些最

外层电子或价电子在金属固体中是非定域的，它们可以在金属中移动，赋予金属材料以导电和导热性能。

当价电子轨道未被电子填满时，可以接纳有限数量的额外电子，使原子变为负离子，这些价电子轨道被填满时的电负性原子也可以与其他原子共用电子，形成共价键。

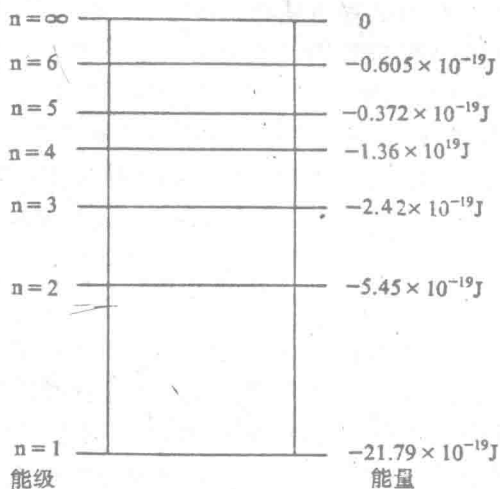


图 1-1 氢原子能级图

1.3 电子云

自量子力学问世以后，它很快地取替了玻尔的原子结构理论，而成为近代研究原子、分子结构的理论基础。

量子力学是研究电子、原子、分子等微粒子运动的科学。根据这门理论和实验的研究认为，玻尔的原子模型并不确切，人们不可能测知电子在原子里的运动途径，而只能推算电子在核外各处空间出现的几率。例如，氢原子核外有一个电子，在离核外某一距离的球面上

这个电子出现的几率可以计算出来,但是这个电子在核外空间的这一点到另一点的途径我们都无法知道。人们把电子在核外出现的几率分布叫做电子云。图 1-2 表示氢原子核外的那个电子在核外空间出现的几率分布,即氢原子的电子云。由图可见,这个电子在氢原子

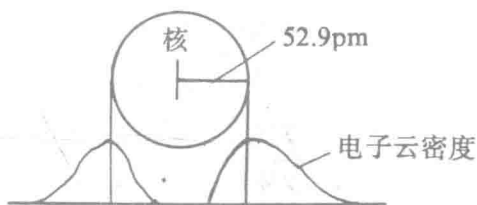


图 1-2 氢原子的电子云

核外半径为 52.9pm (1pm = 10^{-12} m) 处出现的几率最大。

电子云是一种形象的比喻,并非说电子分散成为了云。

根据计算,电子云的形状并不都是圆球形,仅 s 轨道上的电子云才呈球形。p 轨道上的电子云呈 8 字形,d 轨道上的电子云呈花瓣形,f 轨道的电子云形状更为复杂。

1.4 核外电子排布

根据电子云理论,电子在轨道上旋转的看法是不够确切的。实际上电子在原子内的运动比圆周运动复杂得多,而且原子含电子愈多,这种运动愈复杂。但玻尔所提出的电子在原子内处于不同能级分层排布的看法却多少反映了实际情况。这些电子层由最靠近原子核的层开始向外分别叫做第一层、第二层……,或依次称为 K、L、M、N……层。

经过对原子光谱的分析和元素化学性质的比较指出:属于同一层各个电子所处的能级还多少有些不同,于是科学家们根据实验(主要是光谱实验)结果,又按照能级将各电子层分为一个或一个以上的电子亚层。这些亚层用 s、p、d、f 等字母表示,图 1-3 是根据实验推

算出来的近似能级图。图中圆圈代表“轨道”。不过这里所说的轨道不能理解为一个点的轨迹,而是近代物理借用旧有的名词来描绘电子在原子中的运动状态而已。

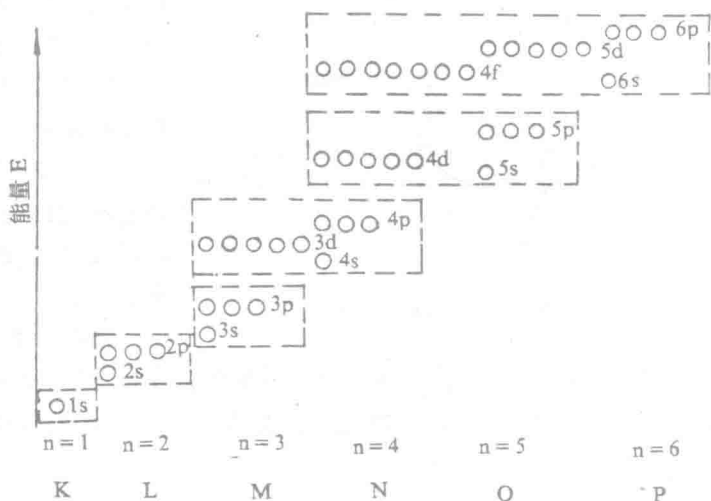


图 1-3 近似能级示意图

由图 1-3 可看出,每一个电子亚层是由 1 个或几个轨道所组成,s 亚层只有一个轨道,p、d、f 等亚层依次有 3、5、7 个轨道。

原子核外的电子排布遵循如下四条规律:

1. **泡利不相容原理** 即亚层上每个轨道最多只能容纳 2 个自旋方向相反的电子。通常用 $\uparrow \downarrow$ 来表示。 \uparrow 表示一个电子, \downarrow 表示另一个电子,它们的自旋方向相反。所谓自旋方向可以理解为电子绕其本身的轴作顺时针或逆时针自旋的方向。

2. **最低能量原理** 即原子处于稳定的基态时,其电子尽先占据最低的能级,当最低的能级被占满后,才依次进入较高的能级。例如钾原子核外有 19 个电子,其能级的排布如图 1-4 所示。

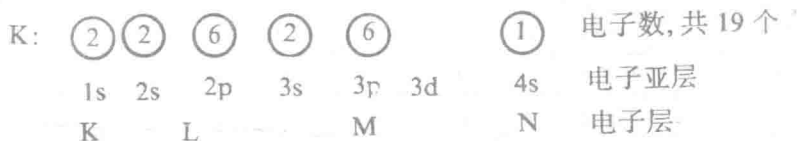


图 1-4 钾的核外电子排布

其中最外一个电子不进入 3d 层, 而进入 4s 层, 这是因为 3d 能级高于 4s 的缘故(见图 1-3)。

3. 洪特规则 即同一亚层各个轨道上的电子, 排布时尽可能分占不同的轨道, 且自旋方向相同, 碳原子的核外电子排布就如图 1-5 所示。

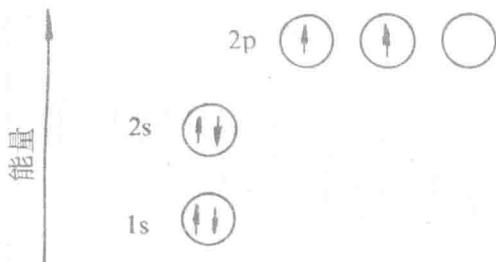


图 1-5 碳原子的电子排布

4. 电子层最大容量原理 经实验研究发现, 电子在原子中的分布规律是:

从原子核向外数, 第一电子层最多有 2 个电子, 第二电子层最多有 8 个, 第三电子层最多有 18 个, 第四电子层最多有 32 个电子。由此, 每个电子层能容纳的最多电子数为 $2n^2$ (n 为电子层数)。这个规律称

为电子层最大容量原理。

根据以上讨论,我们可以把各电子层容纳电子的情况列于表 1-1,同时将部分元素的原子内电子的排布列于表 1-2。

表 1-1 K、L、M、N 层中电子最大容量表

电子层次	一	二	三	四
(符号)	K	L	M	N
电子亚层	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f
轨道数目	1	1 3	1 3 5	1 3 5 7
可以容纳电子数目	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14
各层最多容纳电子数目	2	8	18	32

表 1-2 1~36 号元素的原子核外电子排布

元素			K			L			M			N		
名称	符号	序数	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f		
氢	H	1	1											
氦	He	2	2											
锂	Li	3	2	1										
铍	Be	4	2	2										
硼	B	5	2	2	1									
碳	C	6	2	2	2									
氮	N	7	2	2	3									
氧	O	8	2	2	4									
氟	F	9	2	2	5									
氖	Ne	10	2	2	6									