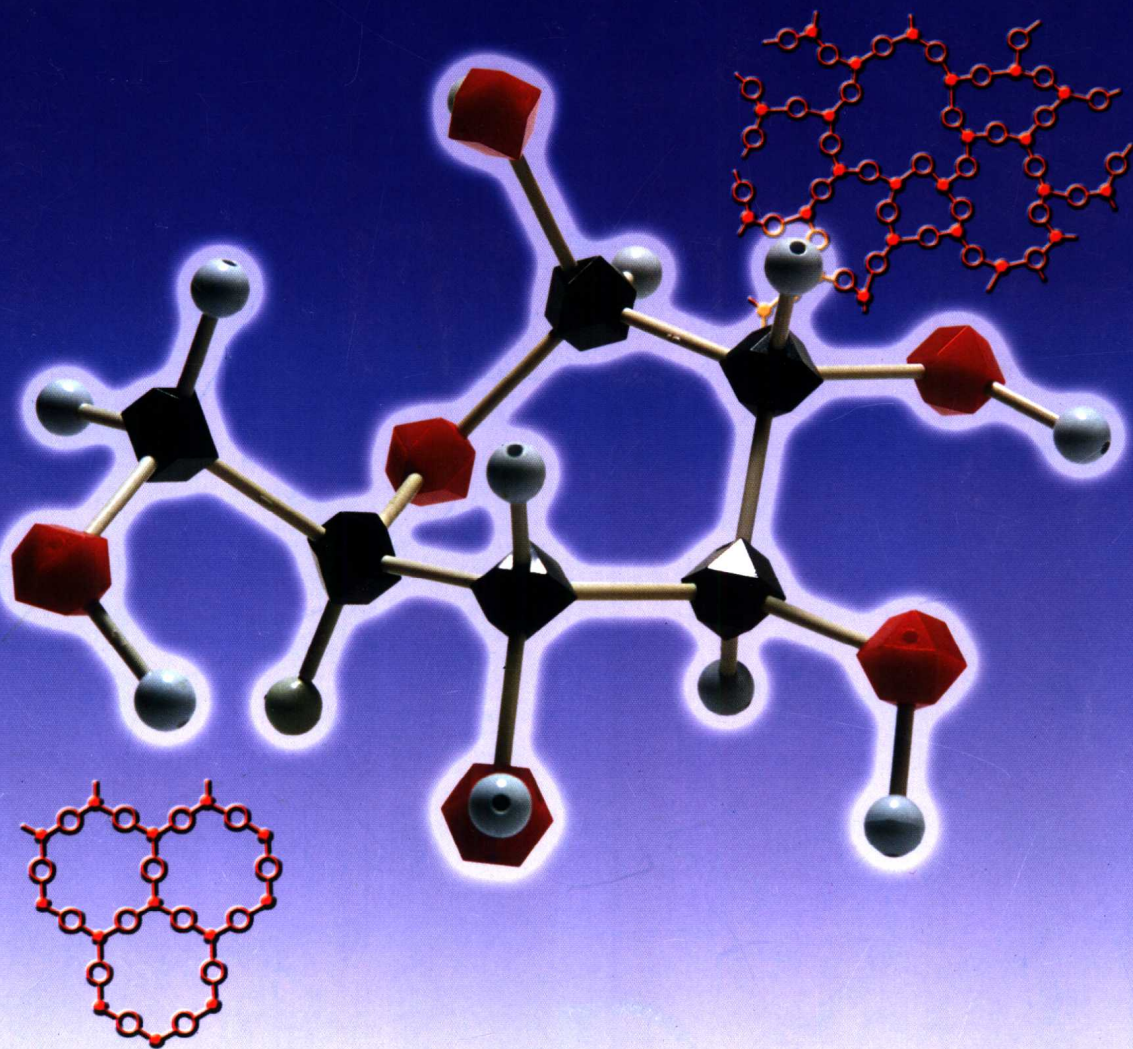


CAILIAO HUAXUE DAOLUN

材料化学导论

杨兴钰 编著



湖北科学技术出版社

1B3
y261

材料化学导论

杨兴钰 编著

湖北科学技术出版社

1103-1104

图书在版编目(CIP)数据

材料化学导论/杨兴钰编著. —武汉:湖北科学技术出版社,2003.4

ISBN 7-5352-2980-8

I. 材... II. 杨... III. 材料科学—应用化学

IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 032144 号

材料化学导论

© 杨兴钰 编著

责任编辑:李海宁

封面设计:张 浩

出版发行:湖北科学技术出版社

电话:86782508

地 址:武汉市武昌黄鹤路 75 号

邮编:430077

印 刷:华中师范大学印刷厂

邮编:430079

787mm×1092mm 16 开 13.5 印张

插页 345 千字

2003 年 4 月第 1 版

2003 年 4 月第 1 次印刷

印数:0001—1200

ISBN 7-5352-2980-8/TQ·18

定价:18.00 元

本书如有印装质量问题 可找承印厂更换

前 言

进入 20 世纪 80 年代以来,在世界范围内高新技术迅猛发展,国际上展开了激烈的竞争,每个国家都想在生物技术、信息技术、空间技术、能源技术、海洋技术、航天航空技术等领域占有一席之地。而发展高技术的关键往往与材料有关,因此,新材料的开发本身就是一种高新技术,可称为新材料技术。新材料技术的标志技术是材料设计和分子设计,即根据需要来设计具有特定性能和功能的新材料。

材料的重要性目前已被人们充分地认识,能源、信息和材料已被公认为当今社会发展的三大支柱。材料是一切科学技术发展的物质基础,而各种材料主要来源于化学制造和化学开发,材料化学在材料科学的发展中诞生和成长,并在整个科学技术体系中占有特别重要的位置。因此,材料化学既是化学的一个分支,又是材料科学的一个重要组成部分。

材料化学是一门新兴的边缘学科,材料化学的基本内容包括:采用新技术和新工艺方法制备、开发新材料;材料的组成和微观结构的表征;材料的性能测试和应用。

随着材料科学的发展,各高等学校化学专业先后设置了材料化学这门课程。目前已出版的材料化学教材不多,且其内容和体系结构与非材料工程类专业的培养目标和现实需要以及计划学时有一定距离,为了适应教学改革发展的需要,我们编写了《材料化学导论》这本教材。

本教材的特点是:吸取了国内外同类教材的精华,简明扼要地阐述了材料化学的基本理论和学科内容,重点突出了各类新材料的性能、应用和作用机理,介绍正确选择、合理使用现有材料,改善现有材料性能,设计与合成具有指定性能的新材料的研究方法。

本书可用作非材料工程专业材料化学课程的教材,以高等学校本科大学生为主要读者对象。全书共分十章,主要介绍了材料的微观结构与性能的关系,材料的制备技术与合成方法,新型金属材料、新型无机非金属材料、高性能高分子材料、功能高分子材料及各种复合材料的性能和应用,反映了材料化学学科最新研究成果与发展动态。

在编写本书时,参考和引用了国内外许多文献资料,限于篇幅,未能一一列举,敬请原著作者原谅,在此,并向各位原著作者致以衷心地感谢。

编 者
2003 年 2 月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 材料科学发展概况	(1)
1.1.1 材料的发展过程	(1)
1.1.2 材料研究开发进展	(2)
1.2 材料的分类	(3)
1.3 材料科学和材料化学	(4)
1.3.1 材料科学的诞生和发展	(4)
1.3.2 材料化学的兴起和内涵	(5)
1.3.3 材料的化学工艺和材料化过程	(6)
第二章 无机材料的结构与性能	(7)
2.1 晶体和非晶体	(7)
2.1.1 晶体和非晶体的结构特点	(7)
2.1.2 非晶态和晶态间的转化	(8)
2.2 晶体的结构与性能	(9)
2.2.1 布拉菲点阵与晶系	(9)
2.2.2 晶体的对称性	(10)
2.2.3 晶体材料的结构与物理性能	(13)
2.3 晶体缺陷及其对性能的影响	(14)
2.3.1 缺陷化学简介	(15)
2.3.2 晶体缺陷的分类	(15)
2.3.3 点缺陷	(16)
2.3.4 缺陷对晶体性质的影响	(17)
2.3.5 非整比化合物	(19)
2.3.6 位错对材料性能的影响	(20)
2.3.7 晶界	(22)
2.4 非晶态材料的结构与性能	(22)
2.4.1 非晶态材料的几何特征	(23)
2.4.2 非晶态材料的性能	(23)
2.5 合金的结构与性能	(25)
2.5.1 合金的概念	(25)
2.5.2 固溶体	(25)
2.5.3 金属化合物	(27)
2.5.4 合金相结构与性能的关系	(29)
第三章 无机材料的化学合成与制备技术	(31)
3.1 晶体材料的制备	(31)
3.1.1 固相反应法	(31)

3.1.2	化学法	(33)
3.1.3	化学气相沉积法(CVD法)	(34)
3.1.4	晶体生长	(38)
3.2	超微粒子的湿法化学合成	(39)
3.2.1	化学沉淀法	(40)
3.2.2	水解反应	(40)
3.2.3	溶胶-凝胶(sol-gel)法	(42)
3.3	非晶态材料的制备	(42)
3.3.1	非晶态材料的制备原理	(42)
3.3.2	非晶态材料的制备方法	(43)
3.4	自蔓燃合成技术	(45)
3.4.1	自蔓燃合成法简介	(45)
3.4.2	自蔓燃合成的热力学基础	(45)
3.4.3	自蔓燃合成的分类	(47)
3.4.4	金属间化合物 TiNi 的自蔓燃合成	(47)
第四章	新型金属材料	(49)
4.1	超耐热合金	(49)
4.1.1	超耐热合金的定义	(49)
4.1.2	耐热合金的分类	(50)
4.1.3	提高超耐热合金性能的途径	(51)
4.1.4	超耐热合金的发展方向	(52)
4.2	超低温合金	(52)
4.2.1	超低温对材料的特殊要求	(52)
4.2.2	超低温合金的研究	(53)
4.3	超塑合金	(53)
4.3.1	超塑性现象	(53)
4.3.2	实用超塑性合金	(54)
4.3.3	超塑性合金的应用	(56)
4.4	形状记忆合金	(56)
4.4.1	形状记忆合金特征	(56)
4.4.2	形状记忆效应机理	(57)
4.4.3	形状记忆合金材料	(58)
4.4.4	形状记忆合金的应用	(58)
4.5	贮氢合金	(60)
4.5.1	贮氢合金的特殊功能	(60)
4.5.2	贮氢原理	(61)
4.5.3	贮氢合金的开发	(61)
4.5.4	贮氢材料的应用	(61)

4.6	非晶态金属材料	(62)
4.6.1	基本特征	(62)
4.6.2	性能与用途	(63)
第五章 新型无机非金属材料		(66)
5.1	半导体材料	(66)
5.1.1	单晶硅	(66)
5.1.2	化合物半导体	(67)
5.1.3	非晶半导体材料	(69)
5.2	特种陶瓷	(69)
5.2.1	特种陶瓷的特点和分类	(69)
5.2.2	特种陶瓷的制造工艺	(70)
5.2.3	结构陶瓷	(74)
5.2.4	功能陶瓷	(77)
5.3	敏感材料	(80)
5.3.1	敏感材料与传感器	(80)
5.3.2	敏感材料及其功能	(81)
5.4	激光材料	(83)
5.4.1	激光工作物质	(84)
5.4.2	固体激光工作物质	(84)
5.4.3	输出波长连续可调的激光基质晶体	(84)
5.4.4	小型化、集成化激光基质晶体	(85)
5.5	光导纤维	(85)
5.5.1	光导纤维及光导原理	(85)
5.5.2	光纤材料	(86)
5.5.3	光缆	(88)
5.5.4	光导纤维的应用	(89)
5.6	超导材料	(90)
5.6.1	低 T_c 超导材料	(90)
5.6.2	高 T_c 氧化物超导体	(91)
5.6.3	M_xC_{60} 超导体	(93)
5.6.4	超导材料的应用前景	(94)
第六章 纳米材料		(96)
6.1	纳米材料的定义和研究内涵	(96)
6.2	纳米材料的结构和优异性能	(97)
6.2.1	纳米材料的结构	(98)
6.2.2	小尺寸效应	(100)
6.2.3	表面效应	(100)
6.2.4	量子效应	(101)

6.2.5	宏观量子隧道效应	(101)
6.2.6	纳米材料的特性	(101)
6.3	纳米材料的制备	(103)
6.3.1	机械法制备纳米微粒	(103)
6.3.2	气相法制备纳米微粒	(104)
6.3.3	液相法制备纳米微粒	(106)
6.3.4	厚膜模板法合成纳米结构阵列	(108)
6.4	纳米材料的应用	(109)
6.4.1	颗粒型材料	(110)
6.4.2	纳米固体材料	(112)
6.4.3	颗粒膜材料	(112)
6.4.4	磁性液体材料	(112)
6.4.5	在其他方面的应用	(112)
第七章 高分子材料的结构与性能		(114)
7.1	高分子结构特点	(114)
7.2	高分子链的结构	(114)
7.2.1	近程结构	(114)
7.2.2	远程结构	(117)
7.3	高分子聚集态结构	(119)
7.3.1	聚合物的结晶态	(119)
7.3.2	聚合物的非晶态	(122)
7.3.3	聚合物的取向态	(123)
7.3.4	聚合物的液晶态	(124)
7.3.5	聚合物多相材料的织态结构	(126)
7.4	高分子的物理—机械性能	(128)
7.4.1	聚合物的力学性能	(128)
7.4.2	聚合物的电学性能	(131)
7.4.3	聚合物的耐热性	(133)
第八章 高分子材料制备化学		(136)
8.1	高聚物的分类	(136)
8.1.1	按高聚物的热行为分类	(136)
8.1.2	按高聚物的分子结构分类	(137)
8.2	高分子化合物的合成	(137)
8.2.1	链式聚合	(137)
8.2.2	逐步聚合	(139)
8.3	高分子的化学反应	(144)
8.3.1	高分子化学反应特点及其影响因素	(144)
8.3.2	聚合物侧基的化学反应	(146)

8.3.3	接枝聚合反应	(147)
8.3.4	嵌段共聚	(150)
8.3.5	交联	(151)
8.3.6	扩链	(153)
8.3.7	聚合物的降解	(154)
8.3.8	聚合物的老化和防老化	(155)
第九章 实用新型高分子材料		(158)
9.1	高性能高分子材料	(158)
9.1.1	新型工程塑料	(158)
9.1.2	特种纤维	(166)
9.1.3	特种橡胶	(168)
9.2	功能高分子材料	(170)
9.2.1	离子交换与吸附树脂	(170)
9.2.2	高吸水性高分子材料	(174)
9.2.3	高分子催化剂	(176)
9.2.4	导电高分子材料	(179)
9.2.5	光敏高分子材料	(183)
9.2.6	医用高分子材料	(188)
第十章 高性能复合材料		(194)
10.1	复合材料的基本概念和分类	(194)
10.1.1	复合材料的基本概念	(194)
10.1.2	复合材料的命名与分类	(194)
10.2	复合材料的复合方法	(195)
10.3	树脂基复合材料	(196)
10.3.1	树脂基体	(196)
10.3.2	填料	(197)
10.3.3	常用的树脂基复合材料	(201)
10.4	金属基复合材料	(202)
10.4.1	金属基复合材料的特性	(202)
10.4.2	金属基体和增强体	(203)
10.4.3	发展中的金属基复合材料	(203)
10.5	陶瓷基复合材料	(203)
10.5.1	纤维增强陶瓷	(204)
10.5.2	纳米复合陶瓷	(204)
参考文献		(206)

第一章 绪 论

1.1 材料科学发展概况

材料是社会进步和经济发展的物质基础与先导,材料科学技术的发展是人类进步的里程碑。从石器时代、青铜时代、铁器时代发展到现在的信息时代,从超市五光十色的生活用品到航天飞机、人造卫星,都依赖于新材料的发展。材料科学技术的每一次重大突破,都会引起生产技术的革命,大大加速社会发展的进程。例如,19世纪发展起来的现代钢铁材料,推动了机器制造业的发展,为现代社会的物质文明奠定了基础;20世纪50年代以锗、硅单晶材料为基础的半导体器件和集成电路的突破,对社会生产力的提高起了不可估量的推动作用。因此,材料科学技术的发展,给社会和人民生活带来巨大的变化,把人类文明推向前进。

1.1.1 材料的发展过程

所谓材料,是指那些在一定工作条件下满足其使用要求的形态和物理性能的物质。材料的发展与人类社会的发展息息相关,从某种意义上说,人类文明史可以称之为世界材料发展史。历史学家将人类社会划分不同的时代,往往是根据各时期有代表性的材料来划分的。从古至今,人类使用过的材料千千万万、形形色色,若按材料的发展水平进行归纳,材料的发展可分为五代。

第一代 天然材料

石头是人类采用的第一种材料,人类历史的最早时期因此而被命名为“石器时代”。公元前10万年前左右,原始人采用天然的石、木、竹、骨等材料作为渔猎工具。由于生产技术水平很低,人类使用的材料只能是石头、树木、竹、草、甲骨、羽毛、兽皮、泥土等天然材料。

第二代 烧炼材料

公元前6000年,人类发现了火。有了火,不仅可以熟食、取暖、照明和驱兽,而且还能够用火将天然粘土烧制砖瓦和陶器。在制造陶器的基础上进而又烧制出瓷器。瓷器作为中华文明的象征,大量运往欧亚各地,对世界文化产生过深远的影响,人类用天然粘土烧制陶瓷,这是材料发展史上第一次重大突破。以后,人类又制出了玻璃和水泥,这些都属于烧结材料。在大量地烧制陶瓷的实践中,人类熟练地掌握了高温加工技术,利用这种技术从各种天然矿石中提炼出铜及其合金、青铜和铁等冶炼材料。铜是人类社会最早出现的金属,它使人类社会从新石器时代转入到青铜时代。距现在约2400年前的春秋战国时期,我国人民已经掌握了炼铁技术,比欧洲早1800年左右。用铁作为材料来制做农具,使农业生产力得到了空前的提高,并促使奴隶社会解体和封建社会兴起。

18世纪人类发明了蒸汽机,爆发了产业革命,小作坊式的手工操作被工厂的机器操作所代替。工业的迅猛发展,生产力空前提高,迫切要求发展铁路、航运,使生产出来的产

品远销他国,占领国际市场。社会经济的发展推动和促进了以钢铁为中心的金属材料大规模发展,有力地摧毁了封建社会的生产方式,萌发了资本主义社会。

第三代 合成材料

第二次世界大战后,各国致力于恢复经济、发展工农业生产,对材料提出质量轻、强度高、价格低等一系列新的要求。因此,具有优异性能的工程塑料、合成纤维、合成橡胶应运而生,涂料和胶粘剂等合成材料都得到相应的发展和运用。

合成高分子材料的工艺发展是从1907年第一个小型酚醛树脂厂建立开始的,到1927年左右第一个热塑性聚氯乙烯塑料的生产实现了商品化。1940年到1957年先后研究成功合成橡胶(丁苯、丁腈、氯丁橡胶等)、合成纤维(尼龙66、聚丙烯腈、聚酯等)以及低压聚乙烯、聚四氟乙烯(塑料王)等。合成高分子材料的生产和应用,是材料发展中的重大突破。从此,以金属材料、陶瓷材料和合成高分子材料为主体,建立了完整的材料体系,形成了材料科学。随着对合成材料的深入研究,1970~1980年工程塑料、高分子合金、功能高分子材料大规模地生产和应用,使材料科学进一步发展。

第四代 设计型材料

进入20世纪80年代以后,在世界范围内高技术迅猛发展,国际上展开了激烈竞争,各国都想在生物技术、信息技术、空间技术、能源技术、海洋技术等领域占有一席之地,而发展高技术的关键往往与材料有关。因此,新材料的开发本身就成为一种高技术,可称为新材料技术,其标志是材料设计或分子设计。所谓设计型材料,即化学家和材料科学家采用新的物理、化学方法,根据实际需要设计出具有特殊性能的材料。例如近代出现的金属陶瓷、铝塑薄膜等高强度、高模量、耐高温、低密度的先进复合材料。通过材料设计或分子设计得到的先进复合材料促进了航空、航天等高技术的发展,被公认为是当代科学技术中的重大关键技术。

第五代 智能材料

近几十年来研究出的智能材料,其性能随着时间和空间条件的变化而变化。它能适应环境,接受外界环境的调节,而且不需要通过计算机和电子技术,仅依靠材料自身的性质来实现自我调节、自我诊断、自我复原。这显然是按照崭新概念制造出来的材料,例如变色镜、PTC(正温度系数)热敏陶瓷、加热电阻和形状记忆合金等都属于智能材料。

在材料发展过程中,上述“五代材料”,并非新旧交替的,而是长期并存的,它们共同在生产、生活、科研的各个领域发挥着各自的作用,并不断发展。

1.1.2 材料研究开发进展

所谓新材料,主要是指最近发展或正在发展之中的具有比传统材料性能更优异的一类材料。新材料的发展与一个国家的经济活力、军事实力和科技水平都有着十分密切的关系。因此,世界各国都将新材料研究开发工作置于特殊地位,竞相制定发展规划,采取各种措施,力争抢占新材料技术的“制高点”,以推动本国在各个高技术领域持续发展。许多发达国家为了使自己的产品在这个世界上独占鳌头,拼命发展新材料。在这方面,日本一马当先,把发展新材料作为“技术立国”的基础,并把新材料的发展放在与微电子技术同等重要的地位。面对日本在新材料方面咄咄逼人的发展态势,美国自然不甘落后,把新材料的

重点放在军用高技术领域,政府各有关部门纷纷制定发展规划和研究课题,投入大量人力和巨额资金。所以,美国材料研究的水平在大多数领域内仍占有优势。为了与美国抗衡,俄罗斯以及以法、德为核心的欧洲各国,对新材料的研究也给予了足够的重视。

我国的基础工业水平和经济实力还比较落后,高技术研究水平与先进国家相比还有相当大的差距,作为高技术基础的新材料研究与开发的水平差距更大。许多关键性的材料还依赖进口。为了缩小这一差距,加强新材料的研究与开发,除了在全国重大科技攻关计划中作出安排外,对新材料的研究在各个层次上都给予了足够重视,为今后新材料的研究、开发和生产创造了良好的条件。

通过多年的努力,我国新材料的研究、发展和产业化工作已取得了长足的进步。据统计,仅“七五”期间为国防和经济建设提供了 600 多种新材料,其中 300 多种已得到推广应用,有的在一些领域处于国际先进水平。例如信息材料在人工晶体方面,特别是在无机非线性光学晶体方面已达到国际先进水平。在国际市场上出现了一批性能优异的中国生产的晶体,如三硼酸锂(LBO)、偏硼酸钠(BBD)、锗酸铋(BGO)以及有机晶体精氨酸磷酸盐等。在能源方面,结合我国富有的稀土资源而研究开发的新型贮氢材料,已在实验室条件下成功地应用于镍氢电池的制造中。在高性能金属材料方面,我国继美国、德国等少数国家之后,成功地建成了年产百吨级非晶态合金中试生产线。在特种陶瓷材料方面也取得了世界瞩目的成就。1990 年我国研制成功的无水冷陶瓷发动机组装在 45 座位的大型客车上,顺利地通过了 3 500km 道路试车。我国在先进复合材料方面,也取得了显著的进步,各种高性能增强体材料,包括纤维、颗粒和晶须等正在逐步立足于国内。一批具有特色的高性能树脂,如聚酰亚胺等热固性树脂,以及聚醚聚酮、聚苯硫醚等热塑性树脂,正在向中试规模发展。新一代树脂基、金属基和陶瓷基先进复合材料正在研究发展之中。

1.2 材料的分类

材料的品种繁多,据统计,目前世界上传统材料已有几十万种,而新材料的品种正以每年大约 5% 的速度在增长。世界各国对材料的分类不尽相同。按化学分类,材料可分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料三大类;以状态来分,材料可分为单晶材料、多晶材料、非晶态材料、复合材料;按使用时性能的侧重点分类,则可将材料分为结构材料和功能材料两大类,前者主要用作产品或工程的结构部件,着重于材料的强度、韧性等力学性质,广泛用于机械制造、工程建设、交通运输和能源等各工业部门,后者则利用其热、光、电、磁等性能,用于电子、激光、通讯、能源和生物工程等许多高技术领域。

由于材料科学的发展,以及各学科之间相互渗透,使得原来比较容易区分的材料属性变得模糊起来。例如,传统上认为导电性是金属固有的,而如今有机、无机非金属材料均可出现导电性;而复合材料的出现,更使它融多种材料的性能于一体。因此,从性能上来分类就可能使某一性能的材料在三大材料中均要涉及,造成叙述累赘,且不利于从原子、分子性质,结合键性等方面对大量材料的结构与性能、工艺等之间的关系进行了解。

材料科学一般是根据材料的化学属性将其分类为金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料三个大家族,然而这样分类也难免有些相互交叉,例如敏感材料,三大类都有,但每一类只涉及属于本类专业范畴的材料。另外,复合材料的内涵极其广泛,它不属于三

大类材料的任何一类。因此,可将材料分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和复合材料四大类。

1. 金属材料

金属材料的发展有悠久的历史,近30年来金属材料科学发展十分迅速,传统的钢铁工业在冶炼、浇铸、加工和热处理方面不断出现新工艺,新型的金属材料如高温合金、贮氢合金、形状记忆合金、非晶态合金,以及纳米晶体等一系列从结构到物理力学性质均有特色的新材料相继出现。此外,各种特殊形态的金属材料如薄膜、微粉和稀释合金等,在电性、磁性、强度、耐腐蚀性等方面都取得了很大进展,正在或即将获得广泛的应用。

2. 无机非金属材料

无机非金属材料包括的范围极广,主要包括诸如单晶硅(Si)或金刚石(C)那样的非金属单质,以及由金属和非金属元素组成的化合物(如矾土 Al_2O_3)经高温热处理工艺所合成的特种陶瓷。陶瓷材料是一种多晶结构的材料,是通过粉体原料的成形和烧结过程而得到的。作为非金属材料的陶瓷具有耐高温、耐腐蚀、高强度(抗压)、高硬度和电绝缘等良好的性能。近年来由于现代新兴科学技术发展的需要又出现了许多新型非金属材料,如硬度接近于金刚石的立方晶系的氮化硼,兼有金属韧性和陶瓷耐蚀性的金属陶瓷、耐骤冷和骤热的氮化硅陶瓷、高纯度石英玻璃纤维和碳化钛、碳化钨、碳化硅等新型陶瓷。

3. 有机合成材料

有机合成材料主要指的是合成高分子材料,主要有塑料、合成纤维、合成橡胶,此外还有涂料和胶粘剂等。这类材料有优异的性能,如较高的强度、优良的塑性、耐腐蚀、绝缘等,发展速度较快,已部分地取代了金属材料。具有特殊性能的高性能高分子材料和功能高分子材料是高分子材料的发展方向。

4. 复合材料

复合材料是指由两种或两种以上的材料按一定方式组合而成的,具有单一材料所不能获得的优良特性或功能的材料。通过复合,不仅能使几种材料的性能互为补充,而且可能产生单一材料所没有的新特性。因此,复合材料是一类具有广阔发展前景的新型材料。复合材料的品种按基体材料来分就有树脂基复合材料、金属基复合材料和陶瓷基复合材料等几大类,其中树脂基复合材料在复合材料中占主要地位。

1.3 材料科学和材料化学

1.3.1 材料科学的诞生和发展

材料科学是根据工程的需要,在物理学和化学这两门基础学科及其理论的基础上,形成的一种学科交叉的边缘学科。在很长一段时间内,材料的研究是分别在固体物理、晶体学、无机化学、高分子化学以及冶金、陶瓷、化工等领域中进行的,而相互间缺少联系,未形成统一的科学体系。传统的材料研究是以经验、技艺为基础的,材料的研制主要依靠配方筛选和性能测试,这只能对材料的宏观性能提供某种定性的解释,而不能准确地预示材料的性能,因而不能准确的指明新材料开发的方向。科学技术的迅速发展,现代工程对材料提出了许多新的要求,沿用传统的方法已不可能研制出具有独特性能的新材料。在这样的情况下,人们逐步重视对材料的基础理论研究。

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性能、变化及其应用的学科,化学的发展使人们了解到材料内部结构的重要性;物理学的发展,不断深化人们的这一认识,并为人们深入了解材料内部结构与性能之间的关系提供了各种精密可靠的实验仪器,逐步揭示了许多材料行为的微观机制,从而奠定了统一的材料科学的基础。在20世纪50年代,材料科学终于诞生,而到20世纪70年代,材料科学才真正发展成为一门新的学科。

新兴的材料科学以物理学、化学及相关理论为基础,根据工程对材料的需要,设计一定的工艺过程,把原料物质制备成可以实际应用的材料和元器件,使其具备规定的形态和形貌,如晶体、单晶、纤维、薄膜、陶瓷、玻璃、复合体、集成块等;同时具有指定的光、电、声、磁、热学、力学、化学等功能,甚至具备能感应外界条件变化并产生相应反应和执行行为的机敏性和智能性。

新材料,尤其是功能材料的发展中,存在着大量的化学和物理问题。例如,金属转向合金、半导体掺杂、等离子喷涂等,都会超出纯物理范围;而聚合物类物质从其诞生时开始,便不只是个化学问题。近年来对诸如钇、钡、铜复合氧化物之类的高温(液氮温区)超导材料的合成和性能测试、结构和超导性之间关系的研究等,都需要化学和物理学的配合和支持。因此,化学和物理学以及它们的实验和理论就构成了材料科学的基础,而材料科学的发展又进一步生长出材料化学和材料物理这两个新兴的边缘学科。

1.3.2 材料化学的兴起和内涵

现代科学技术本身的发展,以及它所面临的要解决的课题和任务,需要各学科之间紧密的联合和相互理解。学科的生长和发展,就是在不断地改革、开放、互相交叉、渗透中进行的,材料化学的兴起就是一个很好的例证。借助近代物理学,化学得到迅速发展,化学成为一门中心学科。经过几百年的努力,化学家开发出的人工天然化合物与合成的化合物已超过1200万种以上,而且还以每年增加7000多种的速度递增着,从而为新材料的开发储备了足够的化合物,因此可以说化学是材料发展的源泉。化学家对于物质的结构和成键的复杂性有着深刻的理解,并掌握着精湛的化学反应实验技术,这些在探索和开发具有新组成、新结构和新功能的材料方面,可以大有作为。例如在新材料的研制中,可以进行分子设计和分子剪裁;可以设计新的反应步骤和控制反应过程;可以在极端条件下进行反应,合成在常规条件下无法合成的新化合物。

现代科学技术的发展,对材料提出了新的要求,材料科学的深入发展,为化学研究开辟了一个新的领域,促进了作为应用化学前沿领域的材料化学的形成;高技术产业和国防建设对新材料的需求,为材料化学的发展提供了新的机遇。

材料化学是构成材料科学的重要组成部分。材料化学的学科内容包括:

1. 采用新技术和工艺方法制备新材料

用量子化学等理论可以进一步深入揭示材料的宏观性能和微观结构的关系,从而按照预定性能去设计中间产物和最终产物的组成和结构,剪裁其物理和化学性质,设计新的反应步骤及工艺方法,合成新物质和新材料,以不断满足微电子技术发展所需要的超纯、超净、超精细的新型材料和空间技术发展所需要的耐高温和热冲击的高强度材料,以及海洋技术发展所需要的耐高压和耐腐蚀材料。

2. 材料组成和微观结构的表征

采用现代化的研究方法和分析手段,如电子显微镜、电子(离子)探针、光电子能谱、X射线结构分析、热分析等来研究物质的组成、结构(电子结构、晶体结构、显微结构)与性质、性能的关系,为材料的改性和新材料的制备提供依据。例如1990年,贝尔(Bell)实验室使用精确到足以探查单个原子的扫描隧道显微镜对Al-Co-Cu合金的原子切片进行表面探查,可以在电视屏幕上显示每个原子清晰投影图象,证实准晶体的确实存在,向传统晶体学理论提出了挑战,而且为新材料的发展提供了更为宽阔的领域。

3. 材料性能的测试

材料应用的依据或基础是它们的一般物理性能(如力学性能等)和特殊的物理性能(如光、电、磁等功能)。材料的这些宏观性能,无论是一般物理性能还是特殊物理性能,都取决于它们的微观结构特征。通过对材料性能的测试和分析研究,才能了解材料的结构与它们物理性能之间的关系,为材料的开发和应用提供依据。

1.3.3 材料的化学工艺和材料化过程

材料化学中所涉及的材料指的是新型材料,即采用新的制造技术,把金属、无机物或有机物这些材料单独加工或组合在一起,使之产生出具有新的性能、功能和用途的材料。在材料工业生产中,从原料到材料要经过化学过程和材料化过程。例如由含有不纯物质的硅砂(SiO_2)这种天然原料制造半导体材料硅片,首先将碳在电炉中还原二氧化硅制得高纯度硅粉,这种工艺称为化学工艺,也是一种化学过程;接着通过采取熔体固化法制得高纯度的单晶硅,最后加工成硅片,这个过程称为材料化过程,属于材料工艺过程。

化学过程或化学反应是物质在分子水平上相互转化的一种过程;为了适应某种使用目的而需给予体系某种物性和强度所进行的种种操作或加工,都属于材料化过程。材料过程所使用的方法种类繁多,应采用哪种方法,在一定程度上取决于产品所要求的形态。也就是说把由化学过程制得的高纯度粉体,按其使用目标的不同,制成一定的形态:单晶、非晶态(玻璃)、多晶体等;而且还要根据需要,制成薄膜、纤维状物、致密或多孔等多种形态。

新型材料之所以能作为功能材料或结构材料而加以广泛应用,与材料工艺技术的进步有密切的关系。人们巧妙地利用材料过程,对即便是化学组成相同的物质也可以制得性能用途完全不同的新型材料。材料过程中所使用的方法,除了传统的已广泛使用的固相高温烧结的陶瓷工艺和热压工艺,提拉、坩埚下降、在熔盐中培养单晶生长方法,蒸发和溅射等制膜方法以外,根据新材料发展的需要,又发展了各种合成的新技术,如为了制备薄膜,发展了外延技术、金属有机化学蒸气沉积和急冷高转速制备非晶态薄膜等技术。此外,还有利用离子注入法进行掺杂;利用溶胶-凝胶法和辉光放电法制备超细粉末;利用固态电解法制备高纯度稀土金属;利用极端条件(超高压、超低真空、超高温、超低温、失重、高能粒子轰击、爆炸冲击与强辐照等)进行合成的技术。近年来,利用分子束外延等微观加工技术制备的超晶格,正揭开发展第三代半导体材料的序幕。

综上所述,材料是一切科学技术的物质基础,而各种材料主要来源于化学制造和化学开发,材料化学在材料科学的发展中诞生和成长,并在整个科学技术体系中占有特别重要的位置。因此,材料化学既是化学的一个分支,又是材料科学的一个重要组成部分。

第二章 无机材料的结构与性能

材料应用的依据或基础是它们的物理性能,如力学性能,光、电、磁等性能。材料的宏观性能都取决于它们的微观结构,因此了解材料的结构与性能之间的关系是对材料科学或工程研究的重要任务。

绝大多数材料都是固态物质,按其质点的聚集状态即原子(离子或分子)在空间的排列是否长程有序分成晶体和非晶体两大类。无机材料包括金属和无机非金属材料,有晶态或非晶态的,但它们以晶态物质为主。因此,作为学习材料部分的基础知识,了解晶体结构特点和晶体的基本性质是很必要的。有关晶体的点阵理论和晶体的对称性、晶体的类型及各类晶体化学键的成因等基本理论在无机化学、物质结构中均有介绍,加之本教材篇幅所限,在此不须赘述。本章主要应用晶体学有关理论,概述晶体材料结构与其物理性质的关系。非晶体材料具有其本身的微观结构特征,因此也具有特殊的物理性能和应用。有关非晶结构与物理性能的关系,本章作简单介绍。

2.1 晶体和非晶体

晶体和非晶体都是真实的固体,而且都具有固态的基本属性。肉眼看到的固体是连续刚体,实际上固体是由分离的原子所组成。固体是一个很复杂的客体,每一立方米中含有 10^{29} 个原子和更多的电子,而且它们之间的相互作用相当强烈。固体的宏观性质就是如此大量的粒子之间相互作用和集体运动的总表现。固体中原子、电子的相互作用集中反映在化学键上,这与固体的性质如硬度、解理性及熔点等有密切关系。物体抵抗外来的机械作用,特别是刻划作用的程度称为硬度。各向异性的材料如石墨或辉铜矿一般是硬度低而熔点高,其原因在于像硬度和解理性这样一些力学性质是取决于物质中存在的化学键中的最弱的那部分键;而固体的熔点和化学反应性则取决于化学键中最强的键。

值得着重指出的是,无论从固体的宏观特性还是从微观结构的描述来看,晶体不是固体惟一的类别。非晶态固体是固体的另一个十分重要的成员。

2.1.1 晶体和非晶体的结构特点

晶体和非晶体是按固体材料组成的原子排列不同而划分的。晶体是由原子(离子)在三维空间中有规律的周期性排列而成的,其结构特点是长程有序;非晶体的结构具有长程无序、短程有序的特点,所谓长程无序,即在大于几个原子间距之后,原子(离子)排列没有规律性和周期性。图 2-1 示出晶态和非晶态物质的二维模型图,图(a)的晶体结构的原子排列可以用单位晶胞的周期性重复堆积来表示,图(b)的非晶态结构却不能用单位晶胞的周期性重复堆积来表示。

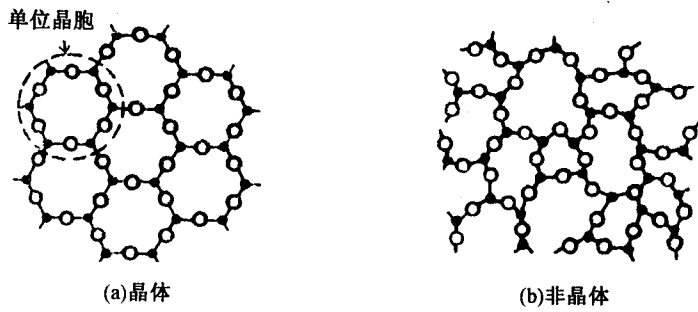


图 2-1 晶态和非晶态结构示意图

非晶态结构又分为像高分子那样的链状结构和像无机玻璃那样的网络结构。晶体与非晶体物质可以用 X 射线衍射 (XRD)、中子散射或电子衍射的方法来鉴别。图 2-2 分别给出 (a) 方石英、(b) 石英玻璃、(c) 石英凝胶的 X 射线衍射图, 虽然它们都是 SiO_2 , 但晶体方石英与非晶态的石英玻璃及石英凝胶的衍射图却大不相同。

2.1.2 非晶态与晶态间的转化

给定组分的非晶态比相应的晶态有更高的能量。也就是说, 在熔点以下晶态总是取吉布斯自由能较低的状态; 而非晶态吉布斯自由能总比晶态的吉布斯自由能高。非晶态所属的状态属于热力学亚稳态, 所以非晶态固体总有向晶态转化的趋势, 即非晶态固体在一定温度下会自发地结晶, 转化到稳定性更高的晶体状态。但当温度不够高时, 非晶态中的原子(离子)的运动幅度较小, 同时结晶化所必不可少的晶核的形成和生长都比较困难, 因此非晶态向晶态的转化就不易发生。

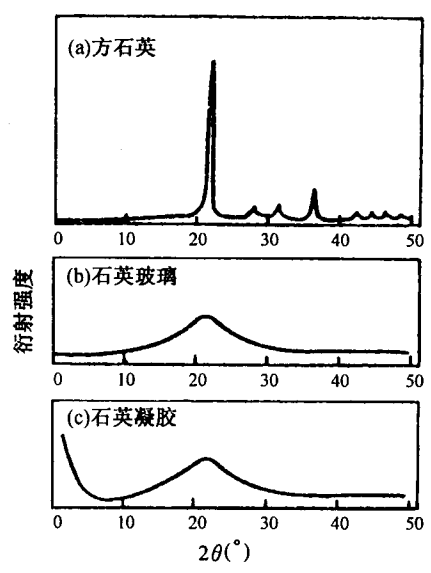


图 2-2 方石英、石英玻璃及石英凝胶的 XRD 图

非晶态向晶态的转化, 往往不是直接转变成稳定性高的晶态, 而要经过一些中间步骤。处在吉布斯自由能较高的非晶态转变到吉布斯自由能较低的晶态, 需克服一定的势垒。转变过程也可能分作几步进行, 中间经过某些过渡的亚稳态。从非晶态向晶态的转变带有突变的特征, 一般过程中伴随着幅度不大的体积变化; 同时像液体结晶一样, 会释放出热能。因此, 非晶态向晶态转化是一个很复杂的过程。

虽然非晶态材料处于亚稳态, 但经验告诉我们, 晶态基态从动力学上来讲往往是难以达到的, 所以实际上非晶态一旦形成就能保持无限长的时间。这种情况类似于结晶的金刚石, 它处于亚稳相。碳原子结合的最低能量形态不是金刚石, 而是石墨。在通常温度和压力下, 石墨是稳定的热力学相。