

普通高等教育“十一五”规划教材
PUTONG GAODENG JIAOYU SHIYIWU GUIHUA JIAOCAI



CAILIAO KEXUE
YU GONGCHENG GAILUN

材料科学 与工程概论

马小娥 主 编
王晓东 关荣峰 张海波 高爱华 副主编



中国电力出版社

<http://jc.cepp.com.cn>

普通高等教育“十一五”规划教材
PUTONG GAODENG JIAOYU SHIYIWU GUIHUA JIAOCAI



CAILIAO KEXUE
YU GONGCHENG GAILUN

材料科学 与工程概论

主 编	马小娥	关荣峰	张海波	高爱华
副主编	王晓东	李继功	谢玉芬	陈桂琦
编 写	廖建国	秦 刚	王海娟	
主 审	曹少魁			



中国电力出版社

<http://jc.cepp.com.cn>

内 容 提 要

本书为普通高等教育“十一五”规划教材。全书共8章,书中全面系统地介绍了各种材料的共性规律,无机非金属材料、金属材料、有机高分子材料、复合材料、纳米材料和生物材料的个性特点,多种组分复合体系的基本特征。书中还简要地介绍了材料的制备原理和主要加工方法,并贯穿材料制备—加工—结构—性能关系的整体思路。

本书内容全面,层次分明,条理清晰,篇幅适度,同时辅以大量图表,便于读者理解。

本书主要作为高等院校材料科学与工程及相关专业的教材,也可供从事材料设计、研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学与工程概论/马小娥主编. —北京:中国电力出版社, 2009

普通高等教育“十一五”规划教材

ISBN 978-7-5083-9070-3

I. 材… II. 马… III. 材料科学—高等学校—教材
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 110203 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://jc.cepp.com.cn>)

北京市同江印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2009 年 6 月第一版 2009 年 6 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 18.5 印张 452 千字

定价 29.00 元

敬告读者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

前言

为贯彻落实教育部《关于进一步加强高等学校本科教学工作的若干意见》和《教育部关于以就业为导向深化高等职业教育改革的若干意见》的精神,加强教材建设,确保教材质量,中国电力教育协会组织制订了普通高等教育“十一五”教材规划。该规划强调适应不同层次、不同类型院校,满足学科发展和人才培养的需要,坚持专业基础课教材与教学急需的专业教材并重、新编与修订相结合。本书为新编教材。

能源、信息、材料被认为是 21 世纪国民经济的三大支柱,其中材料是各行各业的基础,可以说,没有先进的材料,就没有先进的工业、农业和科学技术,因此,材料研究显示出越来越重要的地位。为了适应现代科学技术迅猛发展的趋势,推动材料学科向前发展,必须高度重视材料学科的基础教育和人才培养,为未来的研究和进步奠定坚实的基础,储备充满活力的后备军。

本书从材料科学与工程的基本原理出发,力求较全面地说明各种材料的共性规律及无机非金属材料、金属材料、有机高分子材料、复合材料、纳米材料和生物材料的个性特点和多种组分复合体系的基本特征。使学生掌握材料结构与性能关系的基本规律,了解不同种类材料的结构与性能特征,为材料的设计和应用奠定基础。并从原料出发,简要地讲述材料的制备原理和主要方法,及各种材料的结构和性能特点,讲述其加工行为和主要加工方法,使学生在材料工程的基础上,建立材料制备—加工—结构—性能关系的整体概念。本书主要适用于材料科学与工程专业及相关专业人士,并可供从事材料设计、研究的人员学习参考。

本书由河南理工大学马小娥主编。马小娥编写了绪论、第 2 章、第 3 章的 1~3 节和 6~8 节;廖建国编写了第 3 章的 4~5 节;高爱华编写了第 4 章的 1~10 节;陈桂琦编写了第 4 章的 10~11 节;张海波编写了第 5 章的 1~4 节;秦刚编写了第 5 章的 5~6 节;关荣锋参加了第 6 章的 1~6 节;谢玉芬编写了第 6 章的 7~9 节;王晓冬编写了第 7 章;李继功编写了第 8 章。全书由廖建国、谢玉芬负责统稿,王海娟负责校对。

材料科学与工程所涉及的学科和应用领域十分广阔,基于我们的专业范围和知识水平有限,书中的不当之处甚至错误在所难免,衷心希望广大读者批评指正,以利进一步修订。本书在编写中得到了河南理工大学材料科学与工程学院管学茂院长和张义顺书记的大力支持。同时有幸邀请郑州大学曹少魁教授作为本书的主审,给我们提出宝贵意见并及时改进完善,在此表示真诚的感谢!本书在编写中引用了一些单位和同志的成果、资料以及图表和照片,在此表示深切的谢意!

马小娥

2009 年 1 月于焦作河南理工大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 什么是材料	1
1.2 材料科学与工程	2
1.3 MSE 的研究对象	3
1.4 材料的分类	3
1.5 MSE 的研究方法	4
1.6 材料科学研究现状	4
1.7 材料科学技术的主要发展趋势	5
思考题	5
第 2 章 材料的原子结构和原子间结合键	6
2.1 原子间作用力和结合能	6
2.2 原子间的结合键	7
第 3 章 无机非金属材料	11
3.1 概论	11
3.2 无机非金属材料的结构	15
3.3 陶瓷	17
3.4 耐火材料	30
3.5 水泥	42
3.6 混凝土	53
3.7 玻璃	72
3.8 人工晶体	83
第 4 章 金属材料	89
4.1 概论	89
4.2 晶体学基础与结构	89
4.3 晶体缺陷部分	91
4.4 金属的凝固	94
4.5 结晶理论的实际应用	97
4.6 相图	98
4.7 铁碳相图和铁碳合金	101
4.8 材料的变形与断裂	103
4.9 金属的回复与再结晶	108
4.10 钢的热处理工艺	113
4.11 几种常见的有色金属简介	117

第 5 章 高分子材料	122
5.1 绪言	122
5.2 高分子材料结构	126
5.3 高分子分子量及其分布	137
5.4 聚合反应	143
5.5 高分子命名方法	153
5.6 高分子材料加工	154
第 6 章 复合材料	167
6.1 复合材料概述	167
6.2 复合材料的基体材料	172
6.3 复合材料的增强材料	176
6.4 复合材料的界面	183
6.5 复合材料结构设计	187
6.6 金属基复合材料	194
6.7 陶瓷基复合材料	200
6.8 聚合物基复合材料	205
6.9 先进复合材料	210
第 7 章 纳米材料	214
7.1 纳米科学与纳米技术	214
7.2 纳米材料的基本概念	217
7.3 纳米材料的性质	219
7.4 纳米微粒的制备	222
7.5 纳米结构组装体系	230
7.6 纳米结构材料	235
第 8 章 生物材料	263
8.1 生物材料的定义及其发展历程	263
8.2 生物金属材料	269
8.3 生物高分子材料	273
8.4 生物无机非金属材料	280
8.5 生物复合材料	285
参考文献	287

第1章 绪 论

1.1 什么是材料

材料是人们用来制造有用的物品、器件和构件的物质。材料是人类进步的象征，是现代文明的基石。材料是人类赖以生存和发展的物质基础，是高技术的先导，是工业发展的共性技术，是人类时代发展的标志和里程碑。

人类材料的发展历程经历了：石器—陶器—青铜器—钢铁的使用—合成材料的使用——新型材料的使用，如图1-1所示。一种新型材料的研制成功，可以引起人类文化和生活发生新的变化。时代的划分都是以材料作为主要标志的，人类最早广泛使用的材料是石器。石器时代后期，人类找到了天然存在的贵金属：黄金、白银，但是数量很少。铜矿石一般色彩鲜艳，并且铜的还原温度比铁要低的多。所以人类先从铜矿石中冶炼出青铜。青铜器的广泛使用标志着人类进入奴隶社会。随着人类烧火技术的进步，可以达到使铁矿还原的温度，人们得到了铁。铁器的广泛使用标志着人类进入了封建社会。在工业革命时期，人类掌握了更多的科学技术，铁中的碳氧化可以得到钢，钢铁时代来临了。同时也发明了水泥，混凝土的广泛使用完全改变了土木工程，人类的建筑结构发生了革命性的改变。铝材料的广泛使用，使人们迎来了航空时代。硅半导体特性的发现，使计算机大量普及，这是信息时代来临的基础。材料的进步，带动了人类社会的进步。

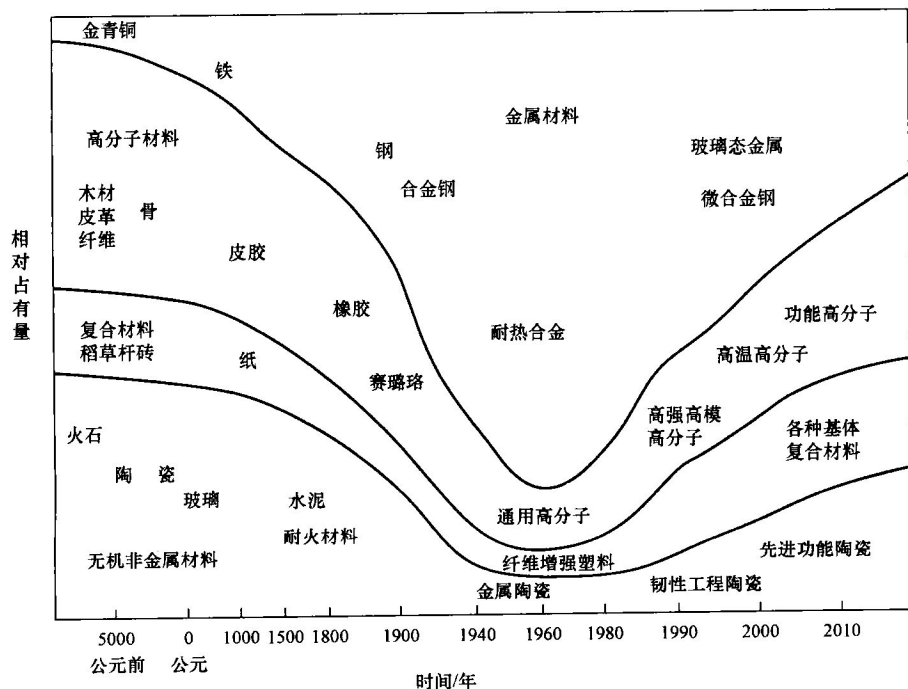


图 1-1 材料的发展历程

材料是人类生活必不可少的物质基础。材料的发展史就是一部人类文明史。没有感光材料,我们就无法留下青春的回忆;没有特殊的荧光材料,就没有彩色电视;没有高纯的单晶硅,就没有今天的奔腾电脑;没有特殊的新型材料,风云二号气象卫星就无法上天。可见,科技的发展和社会的进步往往受到材料的制约。一种新材料的发现可能会给社会带来革命性的变化。新材料在不断涌现,如1985年发现了C60。同时旧材料的功能也在拓展,如石英早就存在,石英钟的普及却是近年的事,光导纤维使玻璃“老爷爷”又焕发了青春。没有半导体材料,便不可能有目前的计算机技术;没有耐高温和高强度的特殊结构材料,便没有今天的宇航工业;没有低损耗的光导纤维,也就没有现代的光通信;没有有机高分子材料,人们的生活也不可能像今天这样丰富多彩。相反,有很多新技术,因材料不过关,很难实现。例如,长距离输电,中途损耗很大,以致造成我国全国电力分布不均。如果在室温工作的、价廉的超导材料能研制成功,就会出现新的局面。又如,太阳能是取之不尽、用之不竭,而又没有污染的一种能源,但目前还没有价廉、寿命长、光电转换效率很高的材料,把光能变为电能,因此太阳能现在还没有成为世界上的主要能源。在一定意义上讲,材料是科学技术的先导,没有新材料的发展,就不可能使新的科学技术成为现实生产力。

1.2 材料科学与工程

材料科学与工程(MSE Materials Science and Engineering)作为公认的学科,于20世纪后半叶才形成,它是以材料为对象,研究材料的结构、性能、制备与应用的科学。材料科学是现代社会发展的一个重要基础科学,新方法、新结构、新性能、新应用是材料科学与工程(MSE)永恒的主题。

第一部《材料科学与工程百科全书》由美国麻省理工学院的科学家主编,它对材料科学与工程下的定义为:材料科学与工程就是研究有关材料组成、结构、制备工艺流程与材料性能和用途的关系、材料的产生及其作用。换言之,材料科学与工程是研究材料组成、结构、生产过程、材料性能与使用效能以及它们之间的关系,因而把组成与结构(Composition-structure)、合成与生产过程(Synthesis-processing)、性质(Properties)及使用效能(performance)称之为材料科学与工程的四个基本要素。“性质、结构与成分、合成与加工、使用性能以及它们之间的密切关系确定了材料科学与工程这一领域。”

合成/加工:建立原子、分子和分子团的新排列,在所有尺寸上(从原子尺寸到宏观尺寸)对结构的控制,以及高效而有竞争力地制造材料和零件的演变过程。

结构/成分:制造每种特定材料所采取的合成和加工的结果。

性质:确定材料功能特性和效用的描述。

使用性能:材料固有性质同产品设计、工程能力和人类需求相融合在一起的一个要素。

考虑在四要素中的组成/结构并非同义词,即相同成分或组成通过不同的合成或加工方法,可以得出不同结构,从而材料的性质或使用效能都不会相同。因此,提出了有五个基本要素的模型,即组成(Composition)、合成/加工(Synthesis/Processing)、结构(Structure)、性质(Properties)和使用效能(Performance)。如果把它们连接起来,则形成一个六面体。如图1-2所示。

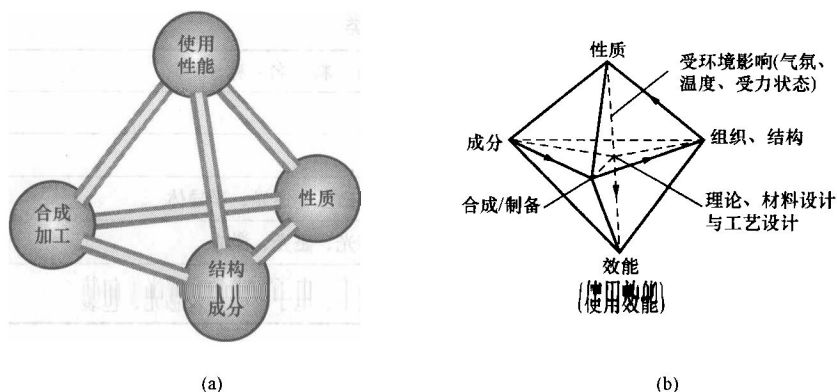


图 1-2 材料科学与工程要素

(a) 材料科学与工程四要素；(b) 材料科学与工程五要素

1.3 MSE 的研究对象

MSE 的研究对象是材料的结构、性能、制备和应用。

材料结构决定了材料的性能，性能决定应用。应用是 MSE 对社会的具体贡献，而材料只有制备出来才能被应用。材料的结构是材料的性能、应用与制备的基础，是材料科学 (Materials science) 主要研究的对象。材料的制备是以经济、便利的方法提供充足、稳定、良好的材料，是材料工程 (Materials engineering) 研究的对象。如图 1-3 所示为材料科学与工程所涉及的主要内容。

一般的物质世界可以分为宏观和微观。宏观是指从大的方面去观察，微观是指从小的方面去观察。有时候，我们还常常用到中观这个概念，即处于宏观与微观之间。微观一般指空间线度小于 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm}$ 的物质系统。包括分子、原子、原子核、基本粒子及与之相应的场。基本粒子也有其内部结构。微观世界的各层次都具有波粒二象性，服从量子力学规律。但是把原子和分子按照一定的结构组合成性能优良的材料，供机械、土木和电子工程师使用，这就是材料工程师和材料科学家的任务。以电子材料的发展和应用为例，

物理学家发现了硅的半导体特性，材料学家制造了性能良好的单晶硅，并把硅制成半导体二极管、三极管，电子工程师利用这些电子材料与器件作为集成电路并装备成各种电子仪表。

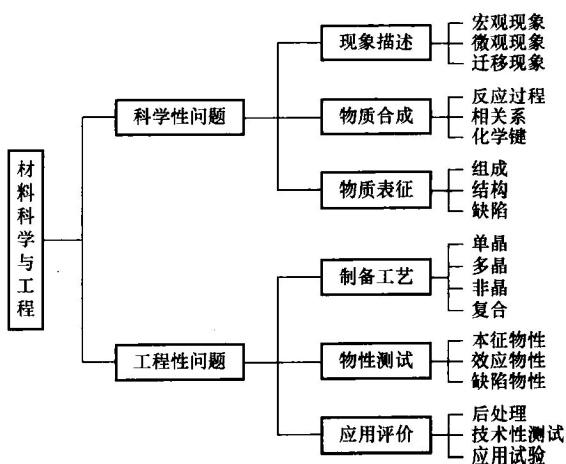


图 1-3 材料科学与工程的研究内容

1.4 材料的分类

表 1-1

材 料 的 分 类

分 类	材 料 名 称
化学组元	金属、无机非金属、有机高分子
状态	单晶、多晶质、非晶态、复合
物理性质	高强度、高温、超硬、导电、绝缘、磁性、透光、半导体
物理效应	压电、热电、铁电、光电、电光、声光、磁光、激光
用途	建筑、结构、研磨、耐火、耐酸、电工、电子、光学、感光、包装

1.5 MSE 的研究方法

材料科学与信息技术、能源技术是人类社会发展的基础学科。材料科学是现在科学研究的热点。

材料科学的研究可以分为两部分，材料的制备 (Preparation or make) 和材料的测试 (Measurement)。材料的制备主要是指对传统材料制备工艺的改进和合成新材料。材料的测试主要是指利用各种分析手段测试材料的结构和性能。现代化的材料测试平台是进行材料研究和建设高水平的材料研究团队必不可少的条件。

材料研究领域众多，目前的热点是纳米材料 (nano-materials)，随着纳米技术 (nano-technology) 的进步，这个领域是最易出成果的区域。

1.6 材料科学研究现状

基础研究和理论探讨对一定体系得到规律的表述，不仅使材料研制有更好的理论基础，而且对实际工作的指导作用也日益明显。现代分析测试技术的空间分辨及能量分辨水平的提高，对更多材料及组织单元实现更精确的表征，对新材料研制起着重要作用，在正确建立模型、材料性能预测以及计算能力的大幅增长等多方面带动了新材料研发，缩短研发周期、指导材料设计和模拟解释新现象。

目前，我国经济发展的速度与质量，使材料生产之重不堪承负。中国以世界水泥消耗总量的 50%、钢铁的 34%、煤炭的 31%、氧化铝的 25%、电力的 13%，实现的却仅仅是世界 4% 的 GDP 总量，即便我们想维持这种以高投入、高消耗为代价的增长，资源与环境也将无力承受。我国材料的发展与国际差异主要在于：基础材料存在时段差、资源利用水平低、材料表征与计算设计综合能力也有待提高；新型材料跟踪研究居多，物理、化学、生物等基础研究不够，材料科学研究的着力点应有所转移。

材料科学的共性科学问题：

- (1) 材料合成与制备的科学技术。
- (2) 材料设计与性能预测的理论与模型。
- (3) 材料组成和微结构表征及其与材料性质和使用性能的关联。
- (4) 材料界面和表面结构及其与材料特性和应用的关联。
- (5) 纳米材料的合成、组装、特性预测、性能调控与器件设计。
- (6) 功能材料的电子态及其与光电功能特性的关联和规律。

- (7) 物性多尺度耦合机制及相关理论。
- (8) 材料缺陷及掺杂行为与物性设计。
- (9) 材料非平衡、非线性和非均匀的机制与相关理论。
- (10) 新材料、新效应、新器件、新应用中的基础问题。

1.7 材料科学技术的主要发展趋势

材料科学技术的主要发展趋势在以下几个方面：

- (1) 材料科学技术更加注重多学科交叉与综合；
- (2) 材料的合成及制备技术已经并将进一步得到人们的高度重视；
- (3) 材料表征和评价体系是新材料发展的重要基础；
- (4) 材料设计与性能预测技术发展迅速；
- (5) 纳米材料科学技术的发展特别引人注目；
- (6) 新材料向高性能、低成本和复合化、集成化、低维化、智能化方向发展；一大批重大的、影响深远的新材料相继涌现，对社会发展和人们生活水平的提高发挥重要作用；
- (7) 重视新材料发展与基础材料及传统材料的改进、更新与提高之间的相互促进；
- (8) 材料及其制品与生态环境及生态资源的协调性及与人类社会可持续发展的关系备受重视。

材料的未来应该从原子结构开始进行材料的设计，实现微型化（纳米结构材料，量子计算机）、智能化（自愈合机翼，自稳定桥梁）、环境友好材料（可光降解或者生物降解的塑料，绿色制造，废料处理）、仿生材料、挑战极限（室温超导，超高灵敏度化学传感器，超高强度钢，超高硬度材料，超高密度存储器，超高速电子计算机，超常寿命生物医用材料，超大容量电池）。

思 考 题

- 1. 人类所使用材料的演变过程是什么？
- 2. 材料的分类有哪些？
- 3. 材料在现代社会中的重要作用有哪些？
- 4. 有兴趣的同学可在课后搜集有关新型无机非金属材料的实物或文字资料，写一篇科普小论文。
- 5. 谈谈你所知道的未来材料发展的趋势或者你对材料的设想。

第2章 材料的原子结构和原子间结合键

人们要有效地使用材料及创制新材料,就必须了解影响材料性能的各种因素,其中基本的因素就是材料的内部结构,因材料的性能由其内部结构所决定。

(1) 宏观组织结构是人们用肉眼或放大镜所能观察到的粗大晶粒或相的集合状态。例如纯金属经静止的金属型浇铸,冷却后,得到一个铸件,然后将其剖开和磨平,再用一定浓度的酸溶液进行浸蚀,可显示出宏观组织结构。

(2) 显微组织结构是借助光学显微镜和电子显微镜观察到的晶粒或相的集合状态,其尺度约为 $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ m}$ 。用肉眼和放大镜已观察不清楚,而需要用显微镜。由于金属不透明,故需先制备金相试样,包括样品的截取、磨光和抛光等步骤,把欲观察面制成平整而光滑如镜的表面,然后经过一定的浸蚀,在金相显微镜下观察其显微结构(组织)。

光学显微镜以可见光作为光源,波长为 $400 \sim 700 \text{ nm}$ ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$),分辨极限最小为 200 nm ,有效放大倍数最大为 1600 倍左右,用这种显微镜可以观察到金属晶粒的形状和大小,较粗大的夹杂物和杂质粒子、晶界以及沿晶界分布的杂质薄膜等,但不能观察到许多更细节的东西(精细结构),此时需要提高显微镜的分辨能力。由于电子束波长比可见光波长短得多,所以用电子束作为光源的电子显微镜得到了很大发展,目前电子显微镜的分辨极限可小于 0.3 nm 。除观察显微组织外,不同装备的电镜(扫描电镜,电子探针等)还能观察材料的破断面,即断口的形貌与细节,还能用来分析微小区域的化学成分及相结构等。

(3) 比显微组织结构更细的层次是原子(或分子)排列结构。对晶体来说,其原子排列结构(排列方式及空间配置)称为晶体结构,尺度约为 10^{-10} m 。材料的具体结构可以用 X 射线衍射分析来判别。

(4) 原子的电子结构是指原子中电子的分布规律,这种结构的尺度更小。当众多的原子聚集成固体时,必须考虑这些原子的电子之间的相互作用(其结果之一是形成各种类型的结合键),这将对材料的物理性能与力学性能产生重要影响。因此电子结构应分为两部分进行研究,孤立原子的电子结构和固体中原子聚合体的电子结构。这一层次较深入的定量处理,需要运用量子力学、量子化学和固体物理等方面的知识。

通过不同层次结构情况的分析可以阐述材料的各种特性。作为基础,原子中的电子状态和运动规律与固体材料的结构和性质有密切的联系,而原子间相互作用和聚集状态则进一步决定着材料的行为与性能。

2.1 原子间作用力和结合能

2.1.1 原子聚集态特点

一般情况下元素以分子或液态及固态存在,液态和固态称为凝聚态。凝聚态之所以成为物质常见的存在状态,说明原子间存在着把它们束缚在一起的相互作用力,或称它们之间存在结合键。不同材料内部存在着不同类型的结合键。

由物质的凝聚态弹性模量对比可知,液体的体积模量 K 很大,但其剪切模量 G 却为零。液晶的情况与液体相似,它的剪切模量和弹性模量 E 趋于零。另外三种状态(晶态、玻璃态、橡胶态)为固态。其中晶态和玻璃态的结合键均处于固化状态,故体积模量及弹性模量很大,而橡胶态的情况就不同了,其体积模量很大,但弹性模量却很小。

2.1.2 聚集态原子间相互作用的一般规律

不同类型的固体有不同的结合键,但它们在定性上具有共同的规律,这可用双原子模型来说明。原子间作用力有吸引力与排斥力。每一种力的大小均是原子间距离的函数。引力 F_A 是异性电荷之间的库仑吸引力;斥力 F_R 的来源有二:同性电荷之间的排斥和泡利不相容原理所引起的斥力,泡利斥力是主项,它是两个原子的闭壳层(即核外排满电子的壳层)开始重叠后所产生的强烈的排斥作用。总作用力 F_N 是二者之和,即

$$F_N = F_A + F_R$$

图 2-1 表示原子间相互作用力随原子间距离 R 的变化规律。当两原子相距无限远时,相互作用力为零。两原子靠近时,原子间产生引力和斥力,但引力大于斥力,并均随 R 减小而增大。 $R=R_0$ 时,此时, $F_A + F_R = 0$ 。

此时达到一个平衡态,对于许多原子, R_0 差不多为 0.3nm 。

用势能代替力的作用更为方便,图 2-1 (b) 即表示相互作用势能随原子间距的变化规律。 $R=\infty$ 时, $W=0$; 原子相互靠近时,引力增大并作了功,势能下降,为负值, $R=R_0$ 时 W 为最低值; $R<R_0$ 时,排斥力迅速增大,原子反抗斥力做功,势能上升。当 $R=R_0$ 时,有 $F_N=0$, 对应着势能最小值附近,即势能谷。势能曲线最低点的能量数值 (Q) 就是这两个原子的结合能 E_0 , 它表示把这两个原子分开到无穷远处所需的能量,或需要做的功。

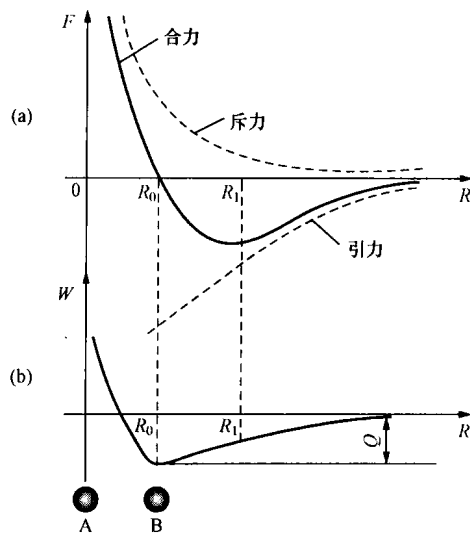


图 2-1 势能及作用力与原子间距离的关系

2.2 原子间的结合键

固体材料中原子间存在着结合力,好像有很多小弹簧把原子连接起来,使材料保持一定的几何形状,这种结合力又称为结合键(化学上称化学键)。原子间结合力的大小对材料的性质有显著影响。根据结合力的强弱,可把结合键分成一次键和二次键两大类。

最简单的固体可能是固态的惰性气体,它们存在于极低温 (0K 附近),温度稍高就会液化并随后再气化变成气态。这些元素因其外壳电子层已经完全填满,故有非常稳定的排布,或者说具有最高的电离能。通常惰性气体原子之间的结合键非常微弱,只有当惰性气体处于很低的温度,才会液化和凝固。这种结合键称为范德瓦尔斯键,分子间依靠范德瓦尔斯键结合成固体,此时的结合键又称为分子键。还有一种特殊的分子间作用力——氢键,氢键和范德瓦尔斯键均为二次键。

大多数元素的原子最外电子层没有填满电子,在参与化学反应或结合时,都有相互争夺电子成为惰性气体那样稳定结构的倾向。由于不同元素有不同的电子排布,故可形成不同的键合方式。例如氯化钠固体通过离子键结合,硅是共价键合,而铜则是金属键合。这三种键都很强,都属于一次键,也称为化学键或主价键。陶瓷和金属完全靠一次键把原子结合在一起。

2.2.1 一次键

一、离子键

正、负离子经库仑静电引力相互结合起来的化学键称为离子键。由离子键结合成的固体称为离子固体。氯化钠是离子键结合的典型例子,其余的碱性卤化物(如 LiBr)、氧化物(Al_2O_3 , MgO)、水泥的组成物(硅酸盐的水化物及氧化物)则全部或部分地由离子键结合而成。

离子电荷引起的力并不限制在单一方向上,故离子键不具有方向性,即其键的大小在环绕离子的所有方向上相等。离子晶体的结合能相当大,一般在 $600\sim 1500\text{kJ/mol}$ 之间。因此,这些晶体具有结构稳定、熔点高、硬度高、脆性大和膨胀系数小等特性。另外,一般地说,离子晶体没有自由电子,故为电和热的绝缘体。但在高温下可借离子本身在晶体中运动而导电。

二、共价键

共价键结合的相邻原子共同占有其部分价电子,使每个原子的最外层电子处于满壳层状态,将相邻原子结合起来,这种化学键称为共价键。

共价键有两个特点。

1. 饱和性

量子力学指出,两个自旋方向相反的电子结合可使它们的自旋能量之和为零,达到稳定状态,于是已成对的电子不能再与其他原子中的电子结合成对,即共价键结合的原子所能形成键的数目有一最大值。

2. 方向性

共价键是由共享电子结合的,按量子力学观点,共价键的形成是靠相邻原子外层未满足壳层电子云的重叠,电子云在两核中间重叠的密度最大。重叠越多,所形成的共价键就越稳定。

共价键的结合能变化范围较大,共价键可以很强,如金刚石非常坚硬、熔点非常高($> 3550^\circ\text{C}$)。共价键也可以很弱,如铋 270°C 左右即熔化。

共价键的结合形式在材料中很普通。金刚石、硅、镓和碳化硅是以单一的共价键结合而成。在硅酸盐玻璃和传统陶瓷中(包括石头、瓷器、陶器、砖、普通玻璃及水泥的组成物),共价键起着支配的作用。一些难熔金属如钨、铝、钽等也含有共价键的结合。高分子、聚合物中的长链分子本身也是由共价键结合而成。当然,在聚合物中,还含有大量结合力很弱的二次键。

三、金属键

金属键是金属及合金中的主要化学键,第一、二族及过渡族元素都是典型的金属晶体。固态(或液态)金属中外壳层电子的能量最高,而且最外层电子一般为 $1\sim 2$ 个或最多 3 个。由于原子间的相互作用,这些电子倾向于离开自身原子成为公有化的自由电子。价电子不再

与任何一个特定的原子有特殊的关系，而是在金属正离子（或称离子实）之间自由地运动，成为与若干离子实相关的电子，从而把金属原子结合起来，这就是金属键。

金属键没有饱和性和明显的方向性，将原子维持在一起的电子并不固定在一定的位置上，故金属晶体一般以密堆积的方式排列。金属键也使金属有良好的导电、导热性能。一般金属的结合能比离子晶体和共价晶体低一些，但过渡族金属的结合能则较大。正因为各种金属键的结合能相差颇大，因此各种金属的强度、熔点等相差很大。

在结束有关主价键即一次键（或强的吸引力）的讨论之前，我们应该看到：虽然一种材料的原子可以由单一的键结合而成，但更多的则是由两种以上的键力结合而成（混合键）。事实上，很少有化合物呈现纯离子键或共价键。例如，ZnS 中的共价键里就含有约 30% 的离子键的成分。当然，陶瓷材料和矿物至少部分是靠离子键结合的，一般还有共价键的成分；但许多材料，甚至某些金属材料，都是以三种主要键合机制的复杂混合方式结合的。化合物中，离子键与共价键所占的程度，可以从它们的组成原子在周期表中的相对位置来判断，相距越远（水平位置——相对于 IVA 族和垂直位置），则离子键合的成分越多，原子（元素）位置越靠近，则共价结合的程度越大。

2.2.2 二次键

一、范德瓦尔斯键

惰性气体的原子和某些饱和分子在一定条件下可以形成固体，在它们的固体中其原子或分子是借助范德瓦尔斯力相互结合起来的，即电子在原子中瞬时位置的变化产生电偶极矩彼此相互作用，引起原子或饱和分子间的吸引而相互结合，这种结合键也称为分子键。这种键在所有原子与分子中均存在，只不过当有任何一次键存在时，范德瓦尔斯键的存在就会被遮盖忽略了。二次键的作用对于具有稳定电子结构的惰性气体以及以共价键结合的分子结构中的分子间的结合是很明显的。

范德瓦尔斯键是以弱静电吸引的方式使分子或原子团连接在一起的。它有 3 个来源：①偶极间的静电力（葛生力）；②诱导力（德拜力）；③色散力（伦敦力）。以上三种分子力中，色散力最弱，德拜力次之。葛生力不涉及诱导偶极，其键能大于其他两种力。在分子中，这三种力各占的比例要看相互作用的分子极性和变形性而定。极性越高，葛生力的作用越重要；变形性越大，伦敦力的作用越重要；德拜力则与这二者均有关。

二、氢键

这是一种特殊的分子间作用力，一个中性的氢原子通常只和一个另外的原子形成共价键；但由于氢的特殊性，它与负电性大的原子 X 结合后，还可以与第二个负电性大的原子 Y 结合，以 $X-H\cdots Y$ 表示，例如 $F-H\cdots F$ ， $O-H\cdots O$ ， $N-H\cdots O$ 等，其中 $X-H$ 基本上是共价键， $H\cdots Y$ 则是一种很强的偶极矩相互作用，称作氢键。

2.2.3 固体材料中分子的概念

固体材料中一个分子可以定义为以强大的一次键结合起来的一组原子，即分子是一个牢固地结合起来的原子团，它与别的同样的原子团之间的结合是相当弱的。这个原子团可大可小，小到一二个原子，大到整块材料。

由离子键和金属键结合起来的整块样品可以看成单个分子。如离子晶体就是为数极多的正、负离子的集合体，晶体中并不存在有单个的分子，其化学式（MgO）只是反映晶体中的化学组成。然而，对于共价键为主的许多材料却不是这种情况，它们包括双原子分子，以

及许多化合物。其他还有如甲醇、乙醇、氨、苯、乙烯和尿素这样的小分子。这些分子也就是通常化学意义上的分子。在每一种这些分子中，原子由强吸引力将其结合在一起，虽然有时也有离子键，但通常却为共价键。与将原子结合在一起的力不同，分子之间的键是弱的。当这些物质凝聚成液体和固体时，分子间的键就是很弱的二次键。因此，每个分子或多或少地自由地独立起作用。这些观察结果被下列事实所证明：①与其他材料相比，这些分子化合物都有低的熔点和沸点。②分子固体是软的，因为在小应力作用下，分子间能互相滑移。③分子在液态或气态下可以原封不动地保留。由少数几个原子构成的小分子，它们中间的大多数在通常的温度压力下以气态存在。

另一方面，其他一些“分子”，即固体材料中的所谓分子则含有大量原子。如聚合物，它们是由巨大分子构成的分子材料，故又称高分子材料。它们以固态或液态存在，它们的性能强烈地依赖于范氏键及氢键的存在。总之，不论分子小到 CH_4 ，或甚至比像 35 烷（100 多个原子）还要大得多的含数千个原子的高分子，它们都保持了强的分子内键和弱的分子间键的特性。其他材料，例如金属、 MgO 和某些聚合物（如甲酸塑料），则具有连续的三维主价键结构，那么整块材料就是一个巨大的“分子”。不过，它们与分子材料在结构上是不同的，这种结构上的差别造成二者性能很不相同。

第3章 无机非金属材料

3.1 概 论

无机非金属材料中用量最大的是硅酸盐材料。硅酸盐材料以地壳中质量分数最大的三种元素：硅、铝、氧（三种元素占地壳各元素总量的 90%）所形成的硅酸盐为主要组成。人们比较熟悉的普通无机非金属（或传统无机非金属）、玻璃、水泥、耐火材料都是典型的硅酸盐材料。这类无机非金属材料由于原料来源丰富（天然原料），成本低廉，制备工艺相对成熟，而被广泛用于化工、电气、建筑等行业以及生活日用品。

在生产原料方面，无机非金属材料是由地球上最丰富的元素（如 Si、Al、N、O、C、Na 等）制得的，它们的原料可以说取之不尽，用之不竭，不存在其他材料的原料枯竭问题。因此，无机非金属材料是一种极有发展前途的工程材料。

无机非金属的突出性能是有极好的耐热性、化学稳定性、高硬度、高模量。这使得无机非金属材料能够胜任一些苛刻环境条件下的工作，如火箭发动机燃烧室内壁、喷嘴，原子能反应堆材料等，以及各种高硬度的切削工具材料。但无机非金属材料的最大缺点是韧性差，脆性极大，抵抗内部裂纹扩展的能力很低。所以通过各种途径提高无机非金属材料韧性是非常重要的研究课题，在这方面研究的深入将推动无机非金属材料在工程中的广泛应用。

3.1.1 无机非金属材料的定义与分类

无机非金属材料是以某些元素的氧化物、碳化物、氮化物、卤素化合物、硼化物以及硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、硼酸盐等物质组成的材料，是除有机高分子材料和金属材料以外的所有材料的统称。无机非金属材料是 20 世纪 40 年代以后，随着现代科学技术的发展从传统的硅酸盐材料演变而来的。它是与有机高分子材料和金属材料并列的三大材料之一。

在晶体结构上，无机非金属材料元素结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键。这些化学键所特有的高键能、高键强赋予这一大类材料以高熔点、高硬度、耐腐蚀、耐磨损、高强度和良好的抗氧化性等基本属性，以及宽广的导电性、隔热性、透光性及良好的铁电性、铁磁性和压电性。

无机非金属材料品种和名目极其繁多，用途各异，因此，还没有一个统一而完善的分类方法。通常把它们分为普通的（传统的）和先进的（新型的）无机非金属材料两大类（见下表 3-1）。传统的无机非金属材料是工业和基本建设所必需的基础材料。如水泥是一种重要的建筑材料；耐火材料与高温技术，尤其与钢铁工业的发展关系密切；各种规格的平板玻璃、仪器玻璃和普通的光学玻璃以及日用陶瓷、卫生陶瓷、建筑陶瓷、化工陶瓷和电瓷等与人们的生产、生活休戚相关，它们产量大，用途广。其他产品，如搪瓷、磨料（碳化硅、氧化铝）、铸石、碳素材料、非金属矿也都属于传统的无机非金属材料。新型无机非金属材料是 20 世纪中期以后发展起来的，具有特殊性能和用途的材料。它们是现代新技术、传统工业技术改造、现代国防和生物医学所不可缺少的物质基础。