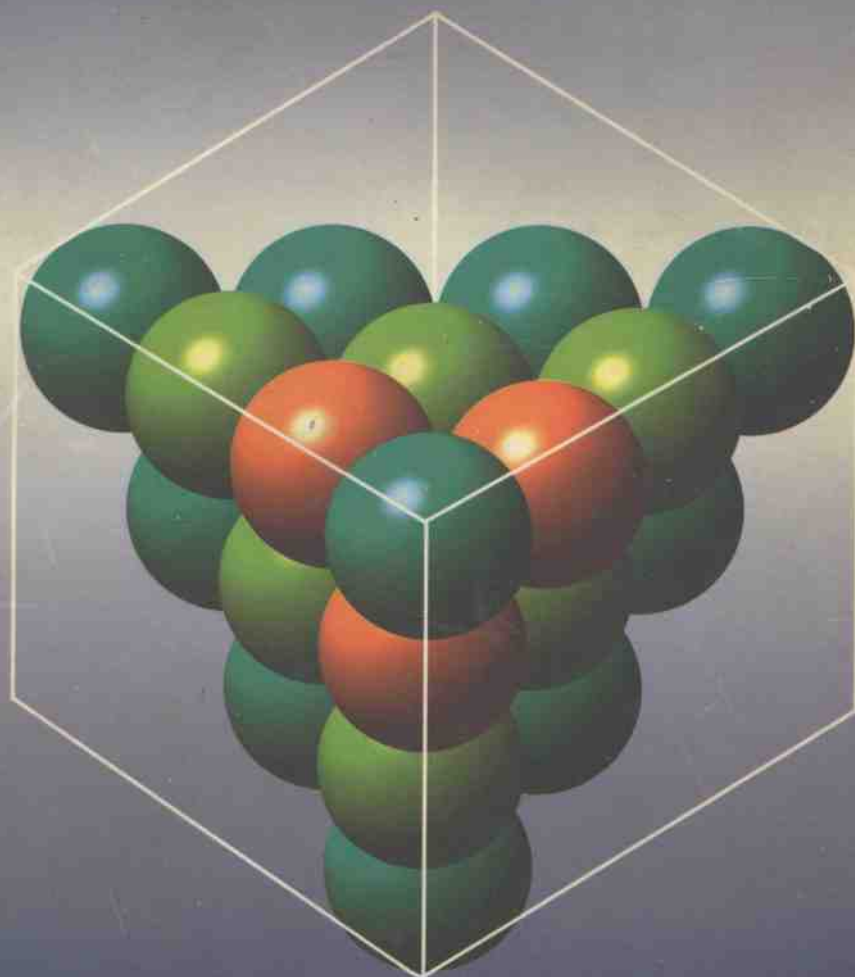


WUJICAILIAO KEXUE

无机材料科学

杨久俊 主编



河南科学技术出版社

无机材料科学

杨久俊 主编

河南科学技术出版社

内 容 简 介

本书系统地阐述了无机材料的组成结构、加工制造工艺与材料性能之间的相互关系及变化规律。全书共分三个层次 12 章内容,其中第一层次介绍了材料的微观、细观基本结构,第二层次介绍了材料制造形成过程的一般规律及热力学、动力学等过程,第三层次介绍了材料的宏观物理、力学性质和化学稳定性及其与结构的关系。

本书可作为高等学校材料科学与工程、材料加工与制造、硅酸盐工程等专业的专业基础理论教材,也可供上述专业领域的科技工作者在自学或研究时参考。

无机材料科学

主 编 杨久俊

责任编辑 刘 嘉

河南科学技术出版社出版发行

郑州市农业路 73 号

邮政编码:450002 电话:(0371)5721450

郑州工业大学印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:24.5 字数:580 千字

1998 年 1 月第 1 版 1998 年 1 月第 1 次印刷

印数:1—1 200

ISBN 7-5349-2139-2/G·589 定价: 42.00 元(平)
50.00 元(精)

《无机材料科学》编著人员名单

主 编:杨久俊

副主编:管宗甫 贾晓林 岳崇兴

编 委(以姓氏笔划为序)

李利珍 吕志勤 杨正涛

张艳萍

序

在人类历史发展的长河中,材料一直是社会进步的物质基础和先导,特别是 50 年代末,由各种学科交叉、渗透形成的材料科学诞生以后,各种新材料不断涌现,为人类社会的进步做出了巨大的贡献。至今材料科学与生命科学、信息科学共同构成了现代新技术革命的三大支柱。与此同时,国内外材料科学界同仁编撰了一批高水平的论著,从不同侧面阐述了材料科学的基本原理,极大地丰富了材料科学的知识宝库。鉴于材料科学内容广博,且处在蓬勃发展阶段,不断充实和更新实属必要。郑州大学建工学院杨久俊诸同志编写的《无机材料科学》一书,从无机材料的微观、细观的组分与结构,材料的形成加工过程和材料的宏观物理、力学性能及化学稳定性等三个方面阐述了无机材料的组分、结构、加工工艺与性质之间的关系,全书融入了许多近年来的最新研究成果,无疑对丰富材料科学这一内容浩瀚的理论体系是有益的。该书内容编排和叙述颇具新意,可供材料科学工作者参考,也可作为高等学校有关专业的教科书。在该书出版之际,欣然为之作序,以志祝贺。

吴科如

1997 年 10 月于同济园

前 言

近四十年来,电子工业、空间科学、核技术和现代建筑业等的迅速发展,对各种材料的性能提出了新的要求。新材料、高性能材料和新工艺的发展,有力地促进了各个学科之间的相互渗透、交叉和借鉴。固体物理、量子化学、统计热力学的基本原理和近代测试手段的应用,不仅提高了传统材料的生产技术,也加深了人们对材料的微观结构、细观结构组成,工艺过程和性能之间的关系,材料破损机理及其与使用环境之间的关系的认识,呈现了按指定性能设计材料或设计具有预期性能材料的良好前景。材料世界琳琅满目,异彩纷呈,十分渴望有一本介绍无机材料方面的反映共性规律的理论书籍。同时,自国家教委 80 年代中期决定试办材料工程专业以来,各地陆续试办了材料工程、材料科学与工程专业,也急需有关材料工程专业的专业基础理论课的教科书。国外虽有材料科学类的书籍,但内容颇浅,难以适应专业教学。国内的一些专著,内容又过于专业化,《无机材料科学》正是基于这种情况而编写的。

本书是在郑州大学材料工程专业“无机材料科学”讲义的基础上编写而成的。全书共分 12 章,第一章简介材料科学发展概况,第二至第六章阐述材料的组成结构,第七至第九章介绍材料的形成及变化规律,第十至第十二章介绍材料的力学、热学及抗腐蚀性能。本书突出材料的组成、结构与性能之间的关系的讨论,较少涉及具体材料,其目的是为了提供基础理论,便于在学习专门材料知识时运用共同规律,融汇贯通。限于作者的知识领域及水平,书中可能存在不少错误之处,恳望读者批评指教。

本书由杨久俊主编。编写分工:杨正涛第二章第一节、第二节;管宗甫第二章第三节,第四、第九章;河南师范大学岳崇兴第六章;贾晓林第七章;吕志勤第八章;张艳萍第十章;濮阳广播电视大学李利珍第十一章;杨久俊第一章、第三章、第五章、第十二章并负责统稿。全书经凌继栋教授审阅,鲁占灵协助制图,谨在此表示谢意。国务院学位委员会委员、同济大学材料科学与工程学院名誉院长、博士生导师吴科如教授为本书作序,在此深志谢忱。

作者

1997 年 10 月

目 录

第一章 绪论

——材料科学的进展及发展趋势	(1)
----------------	-----

一、材料科学的进展	(1)
-----------	-----

二、材料科学技术的发展趋势	(2)
---------------	-----

第二章 原子结构及原子间的作用力	(9)
------------------	-----

第一节 原子结构	(9)
----------	-----

一、量子力学的基本知识	(10)
-------------	------

二、原子结构	(24)
--------	------

三、原子的结构特征与其金属活泼性	(30)
------------------	------

第二节 原子间的键合及其本质	(33)
----------------	------

一、分子及晶体中化学键的类型与特点	(33)
-------------------	------

二、化学键的强度及极性	(36)
-------------	------

三、共价键理论	(38)
---------	------

四、分子间力与氢键	(44)
-----------	------

第三节 固体材料内结合力、结合能及其与性能的关系	(47)
--------------------------	------

一、双原子(离子)间的结合力和结合能	(47)
--------------------	------

二、晶体中的结合力和结合能	(49)
---------------	------

三、结合能与离子晶体性能的关系	(52)
-----------------	------

四、结合力与离子晶体力学性能的关系	(53)
-------------------	------

第三章 晶体结构	(58)
----------	------

第一节 结晶学基础	(58)
-----------	------

一、晶体与非晶体	(58)
----------	------

二、空间点阵	(59)
--------	------

三、晶向指数与晶面指数	(61)
-------------	------

四、晶带与晶面间距	(64)
-----------	------

第二节 物质的晶体结构	(66)
-------------	------

一、典型的金属晶体结构	(66)
-------------	------

二、离子晶体结构	(77)
----------	------

三、共价晶体结构	(91)
----------	------

四、分子晶体与混合晶体	(92)
-------------	------

五、类质同晶与同质多晶现象	(94)
---------------	------

六、固溶体	(96)
-------	------

第四章 非晶体结构	(104)
第一节 非晶体材料的形成原因及分类	(104)
一、非晶体材料的形成原因	(104)
二、非晶体的分类	(106)
第二节 玻璃体结构	(106)
一、玻璃结构的形成特点	(106)
二、玻璃体结构	(107)
第三节 凝胶体的性质与结构特征	(113)
一、凝胶体的定义与分类	(113)
二、凝胶体的结构	(114)
三、凝胶体的膨胀性	(114)
四、凝胶结构的形成特点	(115)
第四节 玻璃陶瓷及其他非晶态材料	(115)
一、玻璃陶瓷(微晶玻璃)	(115)
二、非晶态合金	(116)
三、非晶态半导体	(118)
第五章 晶体结构的不完整性	(120)
第一节 点缺陷	(120)
一、点缺陷	(121)
二、电子缺陷	(123)
第二节 线缺陷(位错)	(124)
一、位错的概念和类型	(124)
二、位错的基本理论	(126)
第三节 面缺陷	(141)
一、外表面	(141)
二、晶界	(142)
三、相界面	(145)
第四节 体缺陷	(146)
一、气孔及裂隙	(146)
二、沉积物和掺杂物	(148)
第六章 固体的表面现象	(149)
第一节 固体的表面结构	(150)
一、表面力场	(150)
二、表面电子结构	(150)
三、表面原子结构	(154)
第二节 固体的界面行为	(161)
一、表面张力、表面能和比表面积	(161)
二、弯曲表面的效应	(164)
三、表面吸附现象	(166)

四、润湿与粘附现象	(170)
五、界面能与晶界构型的关系	(173)
六、固体表面活性与表面活性剂	(174)
第三节 粘土-水系统性质	(178)
一、粘土胶体	(178)
二、粘土的离子交换	(180)
三、粘土-水系统的电动性质	(182)
四、粘土-水系统的流变性质	(183)
第七章 相平衡理论	(190)
第一节 相律和相平衡的研究方法	(190)
一、相律	(190)
二、相平衡的研究方法	(191)
第二节 单元系统	(194)
一、单元系统相图	(194)
二、可逆与不可逆多晶转变	(195)
三、 SiO_2 系统的相图	(196)
第三节 二元系统	(198)
一、二元系统的相图类型	(198)
二、二元系统相图实例	(205)
第四节 三元系统	(209)
一、基本原理	(209)
二、三元系统相图类型	(214)
三、三元系统相图举例	(224)
第五节 四元系统	(229)
一、四元系统的组成表示法及四面体的性质	(229)
二、最简单的四元系统相图	(230)
三、四元系统中的几类析晶情况	(232)
四、四元系统相图举例	(235)
第六节 交互三元系统和盐水系统	(239)
一、交互三元系统	(239)
二、盐水系统	(241)
第八章 固体物质内的扩散与相变过程	(246)
第一节 固体物质内部粒子的扩散过程	(246)
一、固体的扩散方式	(246)
二、菲克定律(扩散定律)	(247)
三、扩散系数	(249)
四、固体材料中的扩散现象及其应用	(256)
第二节 物质的相变过程	(257)
一、相变过程的类型	(257)

二、液相→固相的转变	(258)
三、固相→固相的转变	(267)
四、气相→固相(液相)的转变	(278)
第九章 固相反应与烧结	(284)
第一节 固相反应	(284)
一、固相反应机理	(284)
二、固相反应动力学	(291)
第二节 烧结过程	(300)
一、概述	(300)
二、烧结动力学	(305)
三、影响烧结的因素	(317)
第十章 材料的力学性质	(319)
第一节 材料的应力、应变与弹性变形	(319)
一、应力	(319)
二、应变	(320)
三、弹性变形	(321)
第二节 塑性变形	(327)
一、塑性变形机理	(328)
二、影响塑性变形的因素	(329)
三、无机材料的蠕变变形	(331)
四、高温下玻璃相的粘性流动	(332)
第三节 无机材料的断裂	(333)
一、断裂的形式与特征	(334)
二、断裂机理	(335)
三、静态疲劳	(340)
第四节 无机材料的强度与硬度	(342)
一、无机材料强度波动的分析	(342)
二、强度的统计分析	(342)
三、提高无机材料强度和韧性的途径	(343)
四、无机材料的硬度	(346)
第十一章 无机材料的热学性质	(349)
第一节 晶格振动的概念	(349)
一、一维单原子晶格的线性振动	(349)
二、一维双原子晶格的线性振动	(351)
第二节 无机材料的热容	(353)
第三节 无机材料的热膨胀	(357)
一、固体热膨胀机理	(357)
二、晶体的热膨胀	(358)
三、玻璃的热膨胀	(360)

四、复合材料的热膨胀	(360)
第四节 无机材料的热传导	(361)
一、非金属材料的热传导机理	(362)
二、固体结构对热传导的影响	(363)
三、多相硅酸盐材料的热传导系数	(364)
第五节 无机材料的热稳定性	(364)
一、热应力	(365)
二、抗热冲击断裂性能	(366)
三、抗热冲击损伤性	(369)
四、提高抗热冲击断裂性能的措施	(370)
第十二章 无机材料的化学稳定性	(372)
第一节 耐火材料的腐蚀	(372)
第二节 玻璃的化学稳定性	(374)
第三节 混凝土材料的化学稳定性	(376)
参考文献	(378)

发展独立思考和独立判断的一般能力,应当始终放在首位,而不应当把获得专业知识放在首位。如果一个人掌握了他的学科的基础理论,并且学会了独立地思考和工作,他必定会找到他自己的道路。而且比起那种主要以获得细节知识为其培训内容的人来,他一定会更好地适应进步和变化。——阿·爱因斯坦

第一章 绪 论

——材料科学的进展及发展趋势

一、材料科学的进展

材料科学主要是研究材料的组成、结构(包括原子、分子、微观、宏观等结构)、加工工艺与性能之间的相互关系和变化规律,从而根据这些规律合理选择、使用并指导我们设计和生产所需材料的科学。人们对上述关系的探求、归纳和在工业上的应用已经进行了较长时间,历史上曾出现过“工程材料”、“材料工学”等科目,但均未能系统地阐明材料科学的规律。随着金属学、陶瓷学、高分子结构学的出现,对金属材料、陶瓷材料以及高分子聚合物材料的发展起了巨大的推动作用。在现代机械工业、电子工业、建筑工业及其他一些工业,包括尖端技术中占有重要地位的金属材料、陶瓷、高分子材料和具有特殊光、电、磁、声、热性能的材料(功能材料),不但可互相配合(如复合材料)、互相替用(如在高温下陶瓷代金属材料,为减轻重量而用聚合物代金属),而且发现金属学、陶瓷学和高分子结构学中有一些规律具有共性,可以相互借鉴。于是,在50年代末60年代初就诞生了这个以研究材料共性规律的新的学科领域——材料科学。

材料科学是介于基础科学与应用科学之间的一门应用基础科学,与物理、化学、化工、电子、冶金、无机非金属等学科相互交叉,彼此渗透,热力学、动力学、固体物理学、固体化学、物理化学等基础学科为材料科学提供理论基础,而材料科学又为材料工程等应用科学提供发展新材料、新工艺、新技术的途径。

材料科学的研究方法是将材料的化学成分、矿物成分、微观结构、细观结构与宏观性能联系起来,研究材料组成结构对其宏观性能的影响。如钢铁中F、C、Si、O等元素的含量不同,将导致其强度、硬度、脆性(韧性)与电化学性能的变化,同时其微观结构的不同,如晶粒的形状、尺寸和结构(机械混合、化合、固溶)也影响其上述性能,材料内的孔隙、界面、裂纹等细观结构也同样对材料的物理、化学性能产生影响。

当然,对微观世界认识的深浅与新技术的发展息息相关。自50年代末60年代初以来,材料科学发展迅速,这是因为新技术的发展和运用,使我们能进一步观察微观世界,得到许多微观组织结构的新的信息。所以材料科学一方面是将基础理论研究的成果应用到探索研究材料的内部规律上,另一方面又采用许多新的实验技术得到大量微观世界与宏观世界的

数据。同时从大量的工程实验中得到许多新的信息与经验数据,根据这些数据,研究出材料的微观组织与宏观性能之间的规律。

当前,世界上新技术革命正风起云涌,它以信息科学、生命科学和材料科学为基础把人类的物质文明推向一个更高的阶段。在新型材料的开发应用和特种性能的充分发挥方面,以及经典材料性能和寿命提高方面,材料科学都担负着新的历史使命。在发达国家中,一些传统的大工业日渐衰退,而电子、能源、精密仪表等工业正在崛起。这些工业所需的电子材料、能源材料和各种功能材料日益在人类经济活动中占据重要地位。新型材料的不断问世,有关的新理论连锁“爆炸”,促使人们更加重视材料科学,而传统材料的改性与提高使用寿命也依赖材料科学。所以,人们已认识到,必须更加重视材料科学的基础理论,才能适合时代的需求。材料科学的任务就是将许多涉及材料的基本理论在热力学、动力学、固体物理、固体化学、物理化学和表面物理化学等学科讨论的基础上进一步讨论研究,把基础学科中一些深入的数学、物理推导舍去,着重阐明其物理意义及其在材料工程中的应用。

材料科学的最终目的是使得人们能够按材料所需的性能,得心应手地设计材料的原子、分子和微观组成,制定合理的加工工艺以达到理想的组织,并且能应用已知规律将现有材料的性能、效率和使用寿命大大提高。但材料科学毕竟还很年轻,创立至今才三十多年的历史。它的内容和涵义只初具概念,还必须在人类实践中不断总结丰富,并应用新的技术不断探索研究,获得新的信息以补充修正以往的理论,把一些定性的规律上升为定量的模型,并不断地创立新的理论,以期尽快完善。

当然,材料科学作为研究各类材料共性规律的学科,只对材料的共性做科学的抽象,着眼点在材料的化学成分、矿物成分、形成过程、结构特征与宏观性能的内在联系上。而各种不同材料关于结构组织与性能之间变化的独特规律,这里将很难完全包容。

二、材料科学技术的发展趋势

一般来说,科学技术发展的主要推动力为:①社会需要;②现代战争;③资源情况,也就是资源丰富的时候,尽量开拓用途而促进科学技术的发展;当资源匮乏或枯竭的时候,则寻求代用品,这也促进科学技术的发展;④人们对自然界的认识程度,技术发明与革新的累积,特别是科学上的重大发现;⑤政府所制定的政策和人民的素质。

材料科学技术是科学技术的一个重要组成部分。它的发展也是受到上述因素制约的。根据国内外的动态与今后国民经济与科学技术的发展情况,对材料科学技术的前景可作如下几点概括:

(一)今后高速发展的材料领域

1. 信息材料

信息科学是今后社会经济发展的支柱,毫无疑问,信息材料作为信息科学的基础,其地位将越来越被重视。可以预见,今后高速发展的信息材料为:

(1)光电子材料:多年来,电子学是信息科学的基础,根据材料对电的不同反应发展出了各种各样的电子材料:绝缘体、半导体、导体、超导体等。由于激光的出现,红外技术的扩大应用,今后光电子学将会迅猛发展。所谓光电子学就是光学与电子工程学相结合,进一步提高其功能的一门学科。主要包括:①日用光信息系统:光录音磁带、激光排版、打印、光显示及光传感等,如可用Ga-Te-Ta合金膜作光磁记录(其面密度可达 $2 \times 10^7 \cdot \text{cm}^{-2}$,比现用

1/2
磁盘密度高 10 倍)。②光电转换系统:太阳能电池(SiH_4 在高频电场中放电分解成无定形硅,再在光的作用下生成 SiH_4)、光电薄膜等。③光通信材料:如光导纤维。④光器件与光计算机:光器件种类繁多,如光电路元件、光电转换元件及光集成电路等;更重要的是光计算机,光计算机比电子计算机有着特殊的优越性,其速度($300\text{Mm}\cdot\text{s}^{-1}$)是电子计算机的 1 000 倍,光子无质量,不产生干扰,也不发热,而这些都是当前电子计算机所遇到的难以解决的问题。所以,光计算机的设想很有吸引力,因而用于光计算机的光电子材料和元件将成为材料科学技术的生长点。⑤光化学与光合成材料:利用光学进行微加工已很普遍,但进一步发展分辨率高、性能好的光刻材料是精密加工的必需;光合作用的研究将改变农业的面貌,如果能发明比植物生长率高的光合作用材料,将是对人类的最大贡献。

(2)化合物半导体与三维集成电路:硅作为半导体材料一直到 20 世纪末可能仍占主导地位,但是硅半导体存在着一些缺点,随着集成度的提高而不能适用。因此,化合物半导体材料,如 GaAs 将继续硅之后成为高效率、低能耗、高速度(电子迁移率是硅的 5~6 倍)集成电路的主要材料。但 GaAs 存在难以加工和绝缘等问题,还有待发展。利用分子束外延技术制造超晶格是当前最活跃的领域,利用这种技术可使集成电路超小型化和多功能化。所谓超晶格是指将两种不同组分或不同掺杂的半导体超薄层交替重合生长在衬底上,便在外延生长方向形成附加的晶格周期性,故名超晶格。1993 年 2 月,日本电气公司开发了新的信号扩大型半导体光敏器件,能把比现在快 10~100 倍的光信号转变为电信号,应用这种器件,可制作能够进行每秒 50 亿到 200 亿位超高速光通信的高灵敏度接收装置。这种器件就是砷化镓铝镓(InAlGaAs)和砷化镓铝(InAlAs)的超薄膜重叠多层的超晶格结构。

2. 能源材料

能源是任何方面都不可缺少的,但目前常用能源有限,有的仅能维持几十年,如石油、天然气;有的最多能维持几百年,如煤、铀等。因此,开发新能源与有效利用现有能源是当务之急。

(1)开发新能源材料:①新能源的形式多种多样,其中快中子增殖所利用铀中占 99% 以上的 U^{238} 作为燃料,无疑很有前途。但仍存在大量的材料问题,特别是材料的腐蚀问题。还有受控热核聚变。一般认为这是最佳能源,因为其所用燃料取之不尽,用之不竭。它是通过氘氚反应而产生大量热能。而海水中氘的含量,1L 海水相当于 300L 汽油。目前此技术仍处于试图点火阶段,即用强激光或等离子体使氘氚产生聚变反应,一旦点火后将产生大量热能和强辐射,这对材料的要求是很高的。②太阳能是量大面广而又没有污染的能源,但是由于能量密度太低,很长时间来没能引起人们的足够重视,近几年才提到科学界的议事日程上。对太阳能的利用主要要解决的就是光电转换材料及其制造工艺。为了使太阳光转换为电能,必须有高效率、寿命长、价格低的光电转换材料,目前这个问题尚未得到解决。GaAs 与单晶硅的转换率均在 20% 以上,但价格太高。非晶硅价廉易行,效率 10% 以上,但寿命短、不稳定。目前多晶硅有被重视的趋势,其效率在 10% 左右,价格不很高,较稳定。发展太阳能在我国有特殊重要的意义,应在探索有机高效转换材料(据称可达 60%)上下功夫,尤其是在弄清光电转换机制的基础上,运用分子设计的方法发展新型光电转换材料。③氢是代替天然气而热值高、无污染的新能源,其含量丰富,因而氢与材料的交互作用已成为一个重要的研究课题,是目前材料科学中的热点之一。

(2)节能材料:开辟新能源固然需要新材料,但更多类型的材料可以节约能源。①超导

材料:超导材料涉及的范围很广,节能是其中最重要的一个方面。如长距离大容量的输电、储电等。②提高热效率材料:如动力机械的耐热材料及绝热材料,建筑方面的保温材料等。③提高反应效率材料:提高反应效率的材料无疑是节能的有效措施,如催化剂、生物材料等。④轻量化材料:发展高比强、高比刚并具有良好的综合性能的材料是实现运动机械轻量化的物质基础。

3. 材料的有效利用

材料的有效利用是材料科学的另一重要任务。其主要途径有:

(1)材料的深度加工:就是利用少量材料发挥更大效益(或效能)。如制造集成电路用的单晶硅,只占芯片产值的2%左右,即在少量材料上附加了大量的“知识和技术”。复合材料也是如此。通过不同材料的彼此复合,可以使原有材料的性能成倍提高,如钢的合金化和高纯度化,使有的合金钢强度值已达2000MPa;而已制出的直径为 10^{-4} cm的纯铁晶须,抗拉强度已达13000MPa。近年来创制的双相钢(合金化和控制轧制)的强度在高达800MPa时,仍有较好的韧性。

(2)延长材料寿命:通过研究材料在使用过程中的损毁机理,找出提高材料性能的途径和改进设计思想以延长其使用寿命。因此,研究不同环境和受力条件下的材料的断裂、腐蚀、磨损与老化等是材料科学的长期任务,如有的材料在工作中不易出现裂纹,但一出现裂纹则迅速扩展,而有的材料则易出现裂纹但扩展缓慢。当了解了裂纹扩展的机理后就可确定材料的寿命,从而正确使用材料。近十几年来发展起来的“断裂力学”在这方面起着重要作用。

(3)根据材料性能特点,通过合理设计,以弥补高性能材料的某些弱点。陶瓷便是一例。如何有效地使用这类脆性大、硬度高的材料是材料科学工作者和机械设计师的共同责任,也就是要求材料科学家对脆性材料的断裂问题开展更加深入的研究。

(二)目前材料科学的发展热点

根据国际动态和应用前景,在材料科学领域中,以下几方面将是最活跃的:

1. 高温超导材料

1908年,氮气液化的成功,使人类获得了 -268.9°C 的低温,1911年发现在液氮中4.15K附近水银电阻突然消失的一种状态——超导态(具有这种特性的物质称超导体,其转变为超导态的温度称为超导临界温度 T_c)。随后发现Sn的 T_c 为3.72K,Pb的 T_c 为7.19K等。实验发现,在磁场中单晶Sn在 T_c 以下磁感强度为零,呈完全抗磁性,这就是超导体的Meissner效应。并且发现当外加磁场超过一定临界值 H_c 时,超导体的超导性随即破坏,临界磁场 H_c 随温度变化;把 $T=0\text{K}$ 时的 H_c 称为 $H_c(0)$ 。当 $H_c(0)$ 小于 $10^6\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ 时称为软超导体,大于 $10^6\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ 时称为硬超导体。后来实验又发现,通过超导体的电流超过一定值 I_c 时,物质超导性也被破坏, I_c 随温度而变化,这就是超导体的Silsbee效应。具有Meissner(抗磁)和Silsbee(失超)效应的超导体称为第一类超导体,而把具有一个下临界磁场 H_{c1} 和上临界磁场 H_{c2} 并当外加磁场在 H_{c1} 与 H_{c2} 之间仍保持一定的超导性的超导体称为第二类超导体。V、Nb为第二类软超导体,其 $H_c(0)$ 分别为 $9\times 10^4\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $20\times 10^4\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$;Nb₃Al、Nb₃Sn及Nb₃Ge属于第二类硬超导体,其 T_c 各为17.5K、18.05K、23.2K。实际应用的超导体为第二类超导体,具有较高的上临界磁场,并且有较高的临界电流。1961年首

次应用 Nb_3Sn 制成第一个强磁场超导体,可产生 70 000Gs 的磁场。因第二类超导体的载流能力很高(比普通铜线或铝线高 2~3 个数量级,高达 $10^4\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)。因此使强磁场的电能消耗很小,磁体的重量大大减轻。一个场强为 50 000Gs 的中型磁体,用常规电磁体重达 20t,而超导磁体仅几千克。目前超导磁体的磁场已达 17 5000Gs,而 $(50\sim 60)\times 10^4\text{Gs}$ 的超导体的应用也指日可待。目前超导磁悬浮实验列车(超导磁体与铁路路基中导体中感应涡流之间的磁性斥力使列车悬浮以减少运行阻力)已经问世,时速 500km 以上。但为了使超导材料在工业上有更广泛的应用,人们期望获得具有较高 T_c 温度的超导材料。科学工作者为此做了不懈的努力。

自 1986 年 Bednory 与 Muller 发表了 La、Ba、Cu、O 系超导体的 $T_c = 30\text{K}$ 后,中国的赵忠贤及美国的朱经武等又突破了 $T_c > 77\text{K}$ 的以 Y 代 La 系超导体。从此,国际上形成了空前的超导体热。几年来,取得了重大进展,目前 T_c 最高为 122K,是日本发现的 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,此外还有美国发现的 Bi 系,总结起来,目前高温超导体可分为 3 种:

$$(\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{CuO}_{4-\delta} \quad T_c = 38\text{K}$$

$$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \quad T_c > 77\text{K}$$

$$(\text{AO})_m\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2} \quad T_c > 100\text{K}$$

其中: $\delta = 0.1$, $n = 3$; A 为 Ti_2 、Pb、Bi 时, m 取 1; A 为 Ba、Cr 时, m 取 2。

目前,世界上都围绕上述几个体系在开展研究工作,其中高温超导体薄膜已接近实用状态,因为一是无脆性问题,二是电流密度已超过 $1\text{MA}\cdot\text{cm}^{-2}$,最高达 $3.5\text{MA}\cdot\text{cm}^{-2}$,但输电的块材及线材问题尚多:一是电流密度只有 $10^4\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,要到实用化需再提高一个数量级;二是解决脆性问题,或找出使用脆性材料的可靠途径。这是人们攻关的焦点。另外要研究的一是探索更高温的超导体,突破液氮温度而达室温;二是理论工作的探索,以提供一个令人信服而又适合于陶瓷体的超导理论。

2. 低维材料

低维材料(0、1、2 维)不同于块状(3 维)材料,不仅存在尺寸效应,而更重要的是量子状态的影响,从而导致电学、磁学、光学性质的奇异变化。

(1)零维材料:零维指的是超微粒子,或纳米级(1~100nm)晶体或非晶体,这类材料具有以下特点:①熔点下降,这是因为微晶处于较高的能态,二是因为扩散距离缩短,如铁下降 33°C 。②晶界比例大为增加,如晶界厚度以 1~2nm 计,粒度为 5nm 的合金,晶界占了 50%;粒度为 10nm、50nm、100nm 时,晶界比例分别急剧下降为 30%、10% 和 3%。由于晶界所占比例的增加,界面杂质浓度下降,固溶度提高,特别是在力学性质方面表现突出,但仍服从 Hall-Pitch 公式,即晶粒大小与屈服强度(σ)之间的关系式: $\sigma = \sigma_0 + Kd^{-\frac{1}{2}}$ 。如正常状态下,含碳 1.8% 的 Fe 的断裂强度为 0.49GPa,而纳米级晶粒可达 5.88GPa,强度提高 10 倍,但仍保持良好的塑性。因为微粒子晶界的原子不像正常的玻璃态,而像气态。

总之,微粒子的研究是一个十分广阔的领域,从物质结构观点出发有很多值得研究的课题,从发展新材料的角度也有很大潜力,如复合材料、触媒材料等。

(2)一维材料:目前最活跃的一维材料是光导纤维和碳纤维。光导纤维是最有生命力的信息传输材料,比目前通用的同轴电缆信息量大,所需材料呈数量级地降低,如几千克的石

英为主的光导纤维可代替数以吨计的铜铝电缆。光导纤维除了节约材料、传输信息量大、减少中继站(衰减少)外,还有保密性强,不受干扰的特点。

碳纤维是复合材料的主要原料,不但用于军事,也正向民用工业大量推广。

(3)二维薄膜材料:薄膜材料因用途广泛而受到人们的重视。近年来,由于实验装置的不断发展,已能控制单原子级的薄膜。最近正在发展的一种有序且紧密排列的分子组合系统—— $L-B$ 薄膜(Longmuir(1917)-Blodgett(1937)提出的)。其厚度由几个纳米到几百纳米。由于其电子所处状态和外界环境的影响,可表现为不同的电子迁移规律,从而完成特定的光电、电光或电子学功能,如绝缘、铁电效应、导体及半导体等。不过,目前对这种材料的研究尚不成熟,处于探索阶段。

另一活跃领域为金刚石薄膜,它具有导体性质,高硬度、耐高温、导热而不导电,因此是一种理想的芯片散热材料,另外其有很好的光学性质(透紫外线),可制成透镜;其低摩擦系数使其成为良好磁头、磁盘、轴承的材料;其高模量使其成为良好的音响材料。

3. 高强度材料

随着机械运行速度的增加及高层建筑的发展,材料的比强度和比刚度的提高越来越重要。提高材料强度的途径很多,目前,最有效的一是采用复合材料,二是有机高分子材料,三是单晶、微晶玻璃化。

(1)复合材料:复合材料就是指两种或两种以上的不同材料互相结合,取长补短而成为性能优异的结构材料,且各材料仍保持其原有特性。如鸟以泥中夹草做窝和现在的混凝土和钢筋混凝土。复合材料可分为金属基、有机化合物基、陶瓷基、水泥基等。金属基或有机化合物基的复合材料不但具有大的比强度,而且裂纹产生后不易扩展,具有良好的韧性,适合应用于结构部件。此外,还有特殊性质的复合材料,用于高温、耐压、防氧化、防辐射、防雷达等服役条件。例如经典的黄铜-铁复合材料,系将黄铜($Cu-Zn$ 合金)片和铁片熔合在一起,其受热时,黄铜具有较大的膨胀系数,它的膨胀将使铁片弯曲,凸向黄铜,利用材料的弯曲程度可作为衡量温度的标志。

由凝固直接形成的显微组织中有定向分布第二相的材料,也可称为复合材料,如 $Al-AlNi_3$ 、 $Nb-Nb_2C$ 等,这些材料也获得了发展。

由于复合材料的一系列优点,除在宇航工程以及国防工业上获得应用外,在英国,石墨纤维复合材料已在纺织机械中应用。复合材料中纤维价格昂贵,但在逐年下降,而且复合材料成材率较高,也降低了成本。例如飞机零件,应用金属材料,由 $2t$ 原料加工成约 $200kg$ 的成品,而应用碳纤维复合材料, $100kg$ 的原料经加工获得 $80kg$ 的零件。

对复合材料的复合理论研究还需克服不少困难,其中最关键的是两种材料界面的稳定性和键合强度(或相容性),一般采用的方法是化学处理或加入第三种物质,如采用渐变的过渡层,使各物理性质(膨胀系数、模量)连续变化,而不致由于温度的剧变而相互脱离。复合材料的另一问题是与其他材料的连接问题,这个问题不解决,也会大大限制它们的用途。

复合材料品种很多,若把表面涂层也包括在内,将是发展最快的品种之一,但从整体上说,工艺是关键,理想的工艺可使材料的质量、价格都处在优势,因此制定理想工艺是努力的方向。

(2)高强度塑料:高强度塑料目前正处在发展阶段。要求塑料具有高强度则必须是长链的大分子,且少缺陷,这些完整的大分子要沿纵向排列起来。一般是经过抽丝后再经冷拔以