

无机非金属材料专业面向工业过程教材

刘剑虹 杨涵崧 张晓红 王超会 编

无机非金属材料 科学基础

WUJI FEIJINSHU
CAILIAO
KEXUE JICHU

中国建材工业出版社

无机非金属材料专业面向工业过程教材

无机非金属材料科学基础

刘剑虹 杨涵崧 张晓红 王超会 编

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

无机非金属材料科学基础/刘剑虹等编. —北京: 中国
建材工业出版社, 2008. 10

无机非金属材料专业面向工业过程教材

ISBN 978-7-80227-440-2

I. 无… II. 刘… III. 无机材料: 非金属材料—教材

IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 144802 号

内 容 简 介

本书介绍了无机非金属材料形成规律、微观结构和成分状态, 以及它们之间的相互关系。全书分 12 章, 内容包括: 无机晶体的结构与缺陷、非晶态固体、固体表面与界面、相平衡与相图、固体中的扩散、固相反应、相变过程、固体和粉末的烧结、材料的亚稳态等。

本书较全面地阐述了无机材料科学和工程的基础理论, 注重新概念、新理论、新工艺、新材料以及不同学科知识的融合交叉, 深度广度适中, 力求既能反映无机材料学科发展的水平, 又能适应专业教学的需要。

无机非金属材料科学基础

刘剑虹 杨涵崧 张晓红 王超会 编

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京密云红光印刷厂

开 本: 787mm × 1092mm 1/16

印 张: 22.25

字 数: 548 千字

版 次: 2008 年 10 月第 1 版

印 次: 2008 年 10 月第 1 次

书 号: ISBN 978-7-80227-440-2

定 价: 40.00 元

本社网址: www.jccbs.com.cn

本书如出现印装质量问题, 由我社发行部负责调换。联系电话: (010) 88386906

前 言

为适应高等教育改革按系设置宽口径培养计划的需要,在原有《硅酸盐物理化学》教材内容的基础上,结合无机非金属材料学科近年来的发展现状,我们编写了《无机非金属材料科学基础》一书。无机材料科学基础是无机非金属材料与工程专业的一项重要基础理论。本专业的学生是未来的材料研究与制备的技术人才,掌握材料的结构原理、成分与状态、化学反应过程的规律及相互间的联系,无疑对今后从事复杂的技术工作和开发新型材料十分有益。

无机材料是各种非金属无机物固体材料的统称。无机材料中最传统的部分是硅酸盐材料。随着工业水平的提高和科技的发展,硅酸盐制品工艺已不局限于制造陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料制品,发展了一系列不含硅的氧化物、氮化物、非晶态薄膜、碳硼纤维等无机新型材料。为此,将本教材命名为《无机非金属材料科学基础》,既是适应新型无机材料飞速发展的需要,又能使本专业基础理论知识与“材料科学”这门学科相对应。

《无机非金属材料科学基础》是专门介绍无机非金属材料形成规律、微观结构、成分与状态以及它们之间相互关系的一门重要的基础理论教材。本书共12章,主要涉及无机非金属材料形成规律和微观结构等相关内容,内容包括无机晶体的结构与缺陷、非晶态固体、固体表面与界面、相平衡与相图、固体中的扩散、固相反应、相变过程、固体和粉末的烧结、材料的亚稳态等。

本书遵循从静态到动态、从微观到宏观的原则,循序渐进地介绍无机材料的组成、结构、状态的依从性。以无机材料制备过程中的基本原理和共性规律为主,兼顾无机材料应用过程中的环境行为,使科学和工程融合。每章附有思考题和习题,以便提高读者分析解决实际问题的能力,促进对基本概念的理解和应用。

本书较全面地阐述了无机材料科学和工程的基础理论。注重新概念、新理论、新工艺、新材料以及不同学科知识的融合交叉,深度广度适中,力求既能反映无机材料学科发展的水平,又能适应专业教学的需要。

本书第1章由齐齐哈尔大学刘剑虹编写;第2章、第3章由齐齐哈尔大学张晓红编写,燕山大学赵玉成参编一部分;第4章、第5章、第6章、第7章由佳木斯大学杨涵崧编写;第8章、第10章由齐齐哈尔大学刘剑虹、郝德生编写;第9章、第11章、第12章由齐齐哈尔大学王超会编写。

本书作为高等院校无机非金属材料专业本科生的专业基础课程教材或教学参考书,可替

代原《硅酸盐物理化学》教材，实现加强基础、拓宽知识的大学本科专业培养目标，亦可用作材料科学与工程、材料学、矿物材料及相关专业本科生和研究生的教学用书和参考书，也可供科研院所、厂矿企业等从事材料科学及相关领域工作的广大科研人员、工程技术人员、技术管理人员阅读参考。

编者

2008年8月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 材料科学与工程	1
1.2 无机非金属材料定义及分类	4
1.3 无机非金属材料科学的发展历程	8
1.4 无机非金属材料基础科学的内容和任务	10
第2章 结晶学基础	11
2.1 晶体的基本概念与性质	11
2.2 晶体的宏观对称性	13
2.3 晶体定向和结晶符号	16
2.4 晶体的理想形状	21
2.5 晶体结构的基本特征	22
2.6 晶体化学基本原理	28
习题	42
第3章 晶体结构与晶体中的缺陷	43
3.1 典型结构类型	43
3.2 硅酸盐晶体结构	52
3.3 晶体结构缺陷	64
习题	85
第4章 熔体和玻璃体	87
4.1 熔体的结构	88
4.2 熔体的性质	91
4.3 玻璃的通性	98
4.4 玻璃的形成	100
4.5 玻璃结构理论	106
4.6 常见玻璃实例	111
习题	116
第5章 固体的表面与界面	118
5.1 固体的表面	118

5.2	界面行为	129
5.3	晶界	141
	习题	150
第6章	黏土-水系统胶体化学	152
6.1	胶体概念和流变学基础	152
6.2	黏土的离子吸附与交换	155
6.3	黏土粒子的水化	160
6.4	黏土-水系统胶体性质	164
6.5	瘠性料的悬浮与塑化	173
	习题	175
第7章	相平衡	176
7.1	相平衡的基本概念及研究方法	177
7.2	单元系统	185
7.3	二元系统	194
7.4	三元系统	213
	习题	242
第8章	扩散	244
8.1	扩散现象	244
8.2	菲克定律	246
8.3	扩散的机制	252
8.4	扩散的本质	253
8.5	影响扩散的因素	258
	习题	260
第9章	固相反应	262
9.1	固相反应概述	262
9.2	固相反应的一般进程	265
9.3	固相反应动力学	267
9.4	影响固相反应的因素	274
	习题	278
第10章	相变过程	280
10.1	相变概述	280
10.2	相变的分类	281
10.3	相变热力学	288
10.4	相变过程动力学	293

10.5 液-液分相的相变过程	303
习题	306
第 11 章 烧结	307
11.1 基本概念	307
11.2 固相烧结传质原理	311
11.3 液相烧结传质机理	316
11.4 晶粒长大与二次再结晶	320
11.5 影响烧结的因素	323
习题	325
第 12 章 材料的亚稳态	327
12.1 纳米晶材料	327
12.2 准晶态	332
12.3 薄膜状态	336
参考文献	345

第1章 绪 论

当今世界经济的腾飞和科学技术的崛起以信息科学、生命科学和材料科学为三大支柱。材料是一切技术发展的物质基础，材料也是人类进化的重要里程碑。材料伴随着人类的出现而产生，人类文明的时代特征就是以某种材料的使用来表明。人类文明的发展曾以石器时代、青铜器时代、铁器时代来划分，即以材料的进化为主要标志。材料可概括地分为三个主要的类型，即金属材料、高分子材料和陶瓷材料，在现代工程技术中还有另外两种重要的材料：复合材料和电子材料。另外，纳米材料已经在许多工业领域展露头脚，随着在微观尺度的精细结构和设备上的应用，也将导致另一种新材料类别的出现。

美国材料科学与工程调查委员会把材料定义为在机器、结构件、器件和产品中因其性能而成为有用的物质。换句话说，材料是人们可用来制作物品的宇宙中物质的子集。它在人们的日常生活中、在几乎所有的制造业中、在科学和工程的多数研究和发展中，都起着重要的作用，并与能源和信息构成现代技术的主要基础。

1.1 材料科学与工程

材料的制造由简单到复杂，在以经验为主到以科学知识为基础的发展过程中，逐渐形成了一门新兴的学科——材料科学。材料科学的领域是巨大的和多样化的，在当今世界上组成了一个庞大的循环系统。地球是所有材料的来源和归宿。图 1-1 形象地表达了在全球范围内

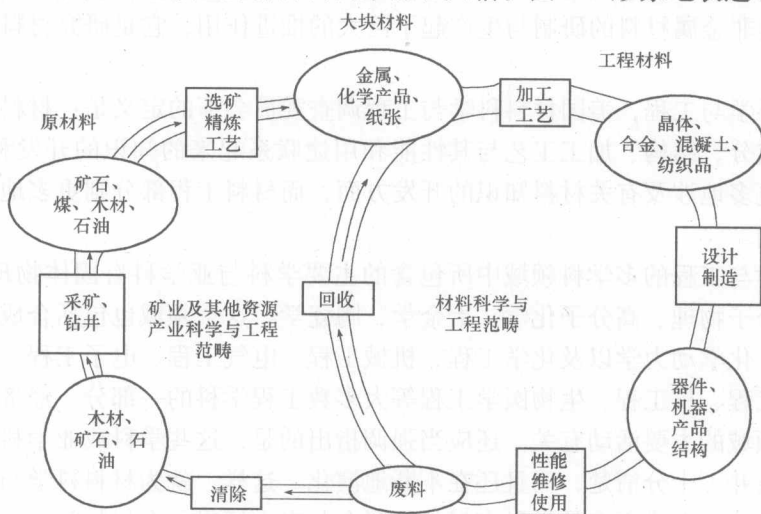


图 1-1 材料循环示意图

的材料循环过程。通过采矿、钻井和收获，从地球上得到了矿物、石油、木材等原材料，再经过选矿、精炼、提纯、制浆及其他工艺过程，这些原材料就转化为工业用材料，如金属、化学产品、纸张、水泥、纤维等。在随后的工艺过程中，这些材料又被进一步加工成工程材料，如晶体、合金、陶瓷、塑料、混凝土、纺织品等。通过设计、制造、装配等过程，再把工程材料做成有用的产品。当产品经使用达到其寿命后，又以废料的形式回到地球或经过解体和材料回收以基本材料再次进入材料循环。

这样一来，材料循环很自然地就分为两个部分：左半部属于材料供应，主要是为了获得工业材料，它属于矿业及其他资源科学与工程范畴；右半部属于材料消耗，主要是在制造结构件、器件、机器及其随后的使用中对工程材料的使用，它属于材料科学与工程的主要范畴。

材料的市场存在着竞争，一种材料会因为某些需求因素而被其他的材料取代。产品、原材料的利用率、加工制造的成本以及新材料和新工艺的发展，是造成原有被选用的材料发生改变的主要因素。当今，材料的领域从具有强烈火舌的吹氧炼钢炉到寂静的铜电解沉积、从规模巨大的钢材加工厂到珠宝的手工作坊、从尺寸很小的电子器件芯片到摩天大厦、从日常使用的塑料食品袋到宇宙飞船的钛合金壳体、从明净的玻璃到碳黑、从液态的金属汞到最硬的金金刚石、从超导体到绝缘体、从可以在较低温度下成型的塑料到难以熔化的耐火材料……可以说，材料无处不在，无时不有。

第二次世界大战以前，基础科学与工程的关系并不十分紧密，各有自己的学科体系。随着科学技术的发展，基础科学与工程的关系日益紧密，甚至融成一体，进而促进新学科的发展，缩短了从基础科学研究的新发现到付诸工业应用的周期。

材料科学是研究材料的组分、结构与性能之间相互关系和变化规律的一门应用基础科学。它所包含的内容组成了一个以固体的“结构”、“化学反应”、“物理性能”及“材料工艺”为顶点的相关四面体，因而它是具有立体性质的一个科学领域。金属材料、有机高分子材料和陶瓷材料这三大材料，由于其各自分子或原子键合方式不同，它们既有相同的基础理论和规律，也有各自独立的结构组织和性质之间的变化规律。材料科学的发展对金属、有机高分子和无机非金属材料的研究与生产起了巨大的推进作用，它是研究材料共性规律的一门学科。

对于材料科学与工程，美国材料科学与工程调查委员会下的定义是：材料科学与工程是关于将材料的成分、结构、加工工艺与其性能和用途联系起来的知识的开发和应用。通常，材料科学部分更多地涉及有关材料知识的开发方面，而材料工程部分则更多地涉及有关材料知识的应用方面。

在材料科学与工程的多学科领域中所包含的主要学科与亚学科有固体物理、固体化学、有机化学、高分子物理、高分子化学、冶金学、陶瓷学。这个领域也包括合成化学、结构化学、理论化学、化学动力学以及化学工程、机械工程、电气工程、电子工程、土木工程、环境工程、航空工程、核工程、生物医学工程等大多数工程学科的一部分。经济学和管理学等学科也和材料领域的主要活动有关。还应当强调指出的是，这些学科或亚学科和材料科学与工程领域的界线并不十分清楚，而且还在不断地演化。这样，就为材料科学与工程提供了一个丰富的环境，使两个或更多的学科有目的地联合起来去解决一个材料问题，这个问题可以是基础研究方面或研究发展方面的，也可以是应用方面的。

图 1-2 表示材料领域中固体科学与材料工程之间的结合随时间的变化。从图中可以看出，在 20 世纪 20 年代，固体科学与材料工程还是分离的；而在 40 年代，二者已开始有些交叉；到了 70 年代，二者大部分重叠，也就是在这个时期，开始形成了材料科学与工程这样一门新的学科。材料科学与工程的多学科性和跨学科性，使得原来按材料种类划分的学科，如金属、陶瓷、高聚物等彼此之间的界线已不那么分明了。

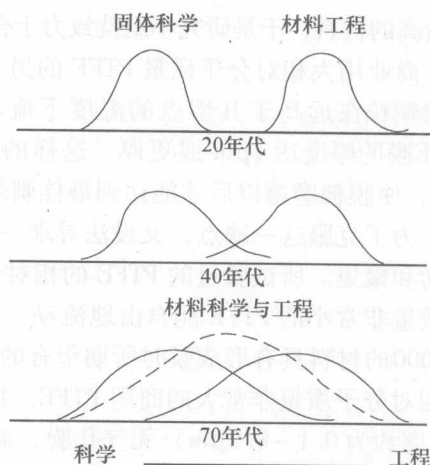


图 1-2 材料科学与工程结合随时间的变化

材料科学与工程是一座桥梁，这座桥梁架设在基础科学（包括数学）与工程规律之间。材料科学主要是关注和探索材料方面的基础知识，而材料工程则主要考虑材料实际应用的知识。材料开发的目

的就是生产出既容易成型，又具有使用特性的材料产品，一般用工艺→结构→性能这条路线去控制或改造性能。即工艺决定结构，结构决定性能。有些结构难以改变，如原子结构和晶体结构类型；有些组织结构虽然可以通过工艺来改变，但性能对于结构却有不同的敏感性。

面对材料问题，材料科学家侧重于探寻现象背后的机理，其主要职责是寻找对机理的解释；材料工程师侧重于表象规律的运用，其主要职责是照章办事。故说：科学家要“讲理”，工程师要“守法”，他们之间的合理分工与结合，可顺利地揭示出“现象与本质”之间的关系，较好地解决材料在实际应用中的问题。

下面以有涂层的不锈钢剃须刀片的研制为例，说明材料科学与工程的学科间怎样成功地合作解决问题。从 1945 年开始的 10 年中，美国一家以生产剃须刀而著称的 Gillete 公司成立了一个跨学科的研究小组，对剃须刀片的性能和使用进行长远目标研究，小组的成员由化学家（高分子化学、有机化学和物理化学方面的专家）、冶金学家和物理学家以及机械工程师和电子工程师组成。尽管当时还没有出现材料科学与工程这一新兴学科，但是此项研究的确是按照材料科学与工程的模式——多学科间合作的模式进行的。

研究小组使用当时新研制成功的扫描电子显微镜来研究不同刀片材料在使用性能上的差别。这种成批生产的剃须刀片的刃口厚度只有数十纳米，在此之前是无法分辨的。研究表明，高碳钢刀片和不锈钢刀片的失效机制不同，前者是由于剃须时发生的化学腐蚀造成的。为了减少碳钢刀片刃口剃须时的腐蚀，曾采用向刃口真空蒸发上一薄层只有数十纳米厚的金属涂层的防护方法。虽然其使用寿命得以延长，但是初始剃须质量有些降低。

研究中关键的一点是偶然观察到钢的表面上沉积了一薄层高聚物，这引起了研究人员的重视，决定附带进行一项试验，即能否使相对分子质量大的高聚物在真空中在金属表面形成一连续涂层，所选用的高聚物为热稳定性极好的聚四氟乙烯（PTFE）。试验结果表明，有 PTFE 涂层刀片的切割能力有了改善，这正好和预期的结果相反。随后用这种刀片进行的剃须试验也表明，它比没有涂层的刀片有了改进。一个有涂层剃须刀片的剃须质量能超过正常磨快的刀片，这还是第一次。

这一发现导致对用作剃须刀片刃口涂层的碳氟化合物进行全面的研究。在初始试验中发现，大相对分子质量的 PTFE 沉积到刀片的刃口后降解为相对分子质量较小、熔点较低、结晶

度较高的材料，于是研究小组就致力于合成相对分子质量能够受到仔细控制的碳氟化合物。

商业用大相对分子质量 PTFE 的另一个主要问题是颗粒尺寸和很高的熔体黏度。这种聚合物颗粒在远高于其熔点的温度下流动性不好，难以形成无气孔的膜，致使最终形成的 PTFE 膜的厚度达 $1\mu\text{m}$ 或更厚。这样的膜厚对于初始剃须质量是不利的，必须经过“试运转”，使膜被磨薄以后才能达到最佳剃须质量。

为了克服这一缺点，又设法寻求一种 PTFE，使其在热压烧结时，溶化的颗粒能自由地流动和聚集。所试验过的 PTFE 的相对分子质量，低的只有 1000，高的可达几百万。相对分子质量非常小的 PTFE 能自由地流动，但刀片上膜的使用寿命低。相对分子质量从 30000 到 200000 的材料具有形成膜时所期望有的熔体流动性能，而且刀片的剃须寿命还出人意料地超过相对分子质量非常大的商用 PTFE。用上述相对分子质量范围的 PTFE 可以得到薄得多的（厚度约为 $0.1 \sim 0.2\mu\text{m}$ ）无气孔膜，而且从一开始就具有优异的剃须质量。由于这种聚合物的流动性能有所改善，在成批生产时，膜的厚度更容易得到控制。研究还表明，经过数次剃须后，PTFE 涂层一直存留到刀片最终刃口附近。

关于剃须刀片近期的研究工作是研制合金涂层来强化刃口，电子显微分析技术和物理冶金学在这里起了主要作用。所用的合金是化合物 Cr_3Pt ，将其涂敷在刃口，再涂敷以 PTFE，这样就使刀片具有优异的剃须寿命。在当时，用 X 射线衍射技术测定块状 Cr_3Pt 的结构并不困难，但是要测定刃口上薄膜的晶体结构就非常困难了。然而，使用电子显微镜和细致的电子衍射分析，证实这层厚度仅有 $30 \sim 50\mu\text{m}$ 的气相沉积涂层具有有序晶体结构，其晶粒异常细小并具有点阵缺陷。 Cr_3Pt 的显微硬度（使用 360° 金刚石棱锥体压头测得）超过 1400，而通常的 PTFE 涂层刀片的硬度范围只有 $550 \sim 650$ 。

通过以上实例可以看出，对于一个小小剃须刀片，为了提高它的性能和寿命，也需要在材料科学与工程领域内经多学科研究人员的共同努力才能实现。

当今，来自火箭、导弹、飞机、核能、通讯等领域的新要求，使科学和技术的许多部门都承担了新的挑战，这些挑战都是决定进展的要素，而材料方面又往往首当其冲。最先进的技术成就对材料某些性能提出的要求已达到极为苛刻的程度，同时还要求材料具有合理的稳定性和成型性。这一点与传统的老材料可以交换地用于许多目的是极不相同的。在材料科学和工程（现在也称为材料科学技术）领域工作的科学技术人员必须勇于接受挑战，做出无愧于我们时代的新贡献。

1.2 无机非金属材料的定义及分类

无机非金属材料是一大类物质的存在形式，无机非金属材料（inorganic nonmetallic materials）是指某些元素的氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硫系化合物（包括硫化物、硒化物及碲化物）和硅酸盐、钛酸盐、铝酸盐、磷酸盐等含氧酸盐为主要组成的无机材料。无机非金属材料是相对于金属材料而言的。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成现代的无机非金属材料范畴。无机非金属材料品种极其繁多，用途各异。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。

传统无机非金属材料主要包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料。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、生活息息相关，它们的产量大，用途广。其他产品，如搪瓷、磨料（碳化硅、氧化铝）、铸石（辉绿岩、玄武岩等）、碳素材料、非金属矿（石棉、云母、大理石等）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、新产业、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。主要有先进陶瓷（advanced ceramics）、非晶态材料（noncrystal material）、人工晶体（artificial crystal）、无机涂层（inorganic coating）、无机纤维（inorganic fibre）等。

在晶体结构上，非金属材料的原子结构要比金属材料复杂得多。金属材料一般是通过金属键原子相互作用；无机非金属一般是通过共价键和离子键原子共同作用而保持相对稳定的形态。无机非金属材料的元素结合力主要来源于离子键、共价键和离子-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，以及导电性、隔热性、透光性、铁电性、铁磁性和压电性。无机非金属材料的分类见表 1-1。

表 1-1 无机非金属材料的分类

材 料		品种示例
传统无机非金属材料	水泥和其他胶凝材料	硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、石灰、石膏
	陶 瓷	黏土质、长石质、滑石质和骨灰质陶瓷
	耐火材料	硅质、硅酸铝质、高铝质、镁质、铬镁质耐火材料
	玻 璃	硅酸盐玻璃
	搪 瓷	钢片、铸铁、铝和铜胎
	铸 石	辉绿岩、玄武岩、铸石
	研磨材料	氧化硅、氧化铝、碳化硅
	多孔材料	硅藻土、蛭石、沸石、多孔硅酸盐和硅酸铝
	碳素材料	石墨、焦炭和各种碳素制品
	非金属矿	黏土、石棉、石膏、云母、大理石、水晶和金刚石
新型无机非金属材料	绝缘材料	氧化铝、氧化铍、滑石、镁橄榄石质陶瓷、石英玻璃和微晶玻璃
	铁电和压电材料	钛酸钡系、锆钛酸铅系材料
	磁性材料	锰-锌、镍-锌、锰-镁、锂-锰等铁氧体、磁记录和磁泡材料
	导体陶瓷	钠、锂、氧离子的快离子导体和碳化硅
	半导体陶瓷	钛酸钡、氧化锌、氧化锡、氧化钒、氧化锆等过滤金属元素氧化物系材料
	光学材料	钇铝石榴石激光材料、氧化铝、氧化钇透明材料和石英系或多组分玻璃的光导纤维
	高温结构陶瓷	高温氧化物、碳化物、氮化物及硼化物等难熔化合物
	超硬材料	碳化钛、人造金刚石和立方氮化硼
	人工晶体	铝酸锂、钽酸锂、砷化镓、氟金云母
	生物陶瓷	长石质齿材、氧化铝、磷酸盐骨材和酶的载体材料
	无机复合材料	陶瓷基、金属基、碳素基的复合材料

1. 陶瓷

陶瓷的主要原料为硅石、黏土和长石。将用黏土制成的各种器具放在火上烧，强度就会大有提高，这就是最初的陶器。在天然的矿物中常包含着制造陶瓷器必不可少的三个要素，即骨架材料——硅石；成形材料——黏土；粘结材料——长石。包含这三要素，并能具有适当比例的原料就是陶土或瓷土。

硅石的成分主要为 SiO_2 ，它的化学性能稳定，具有高硬度和高的耐热性、抗腐蚀特性；黏土的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 H_2O ，是层状结构的铝硅酸盐物质，具有可塑性；长石的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 及 K_2O ，在高温下具有较好的熔融黏性。

对于陶瓷而言，硅石可作为材料的骨架。但将硅石与水拌合，无法成型。要成型，必须加入黏土。硅石与黏土拌合后，加水时容易制成坯体。干燥以后，坯体的结合也很牢，可以做成比较复杂的形状。但仅用硅石和黏土成型的毛坯，高温烧制时会瓦解，所以必须添加长石，以便于烧结成型。陶瓷硬度高、耐高温、抗腐蚀，因而在工业上有广泛的用途。

其实，在生产陶瓷的三要素中，真正不可缺少的要素只有骨架成分，硅石所具有的耐高温、不为化学药剂侵蚀和硬质特性被另外两个要素所削弱。例如，加入了长石，虽易于粘合，但却破坏了耐高温性能；加入了黏土，则影响了硬质特征，使普通陶瓷材料没有足够的强度和硬度，也就是说，陶瓷作为一种人造材料，还难以达到“石器”的强度水平。依靠传统的硅酸盐制品工艺难以实现人工制作“石器”的要求。

可以考虑用硅石以外的物质作骨架材料，在其他矿物原料中，首选氧化铝（矾土）。单用氧化铝粉末同样难以烧结成型，还得添加其余的两个要素。这样得到的烧结体已经具有足够的强度和硬度，可以达到石器的效果。

为了进一步改善性能，必须去除为了烧结而添加的长石，其解决的办法就是提高原料的纯度和细度。现在可供使用粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 的氧化铝粉体。添加的助烧结成分的粒径约为 $10\mu\text{m}$ 。杂质的含量由原来的百分之几，降低到万分之几。精密陶瓷将高纯度的微粒原料精确成型后，通过严格控制的烧成法来烧结，制成了高精度的产品，它具有高纯度物质所具有的几乎全部的优异特性，从而实现了同时具有容易成型与坚硬特征的目标。

2. 玻璃

玻璃的主要成分是硅酸钠和硅酸钙，在高温下熔化后被迅速冷却，原子还来不及完成有序排列的结晶过程，保留着与液体相似的无序状态就凝固了，形成了所谓的玻璃态。早期生产的玻璃主要是钠钙玻璃，常用作窗玻璃。这种玻璃受热不均时易破裂，不能作化学仪器。玻璃易碎，但如果在玻璃型材制成后进行特殊的淬火处理，即把玻璃加热到 $600\sim 650^\circ\text{C}$ 以上，用油或其他介质使玻璃骤冷，就可使玻璃的抗弯强度提高 $7\sim 8$ 倍，这种玻璃打碎后成为小钝角形的碎粒，没有刺伤人的危险，这就是钢化玻璃，很适合作汽车的车窗。

在一般玻璃中加入少量的澄清剂，如硝酸钠、氧化砷等，就可使玻璃更加晶莹透明，这种玻璃又叫玻晶。用它做成的器皿精美华丽，深受人们喜爱。如果在玻璃配料中加入少量金、银、铜等金属盐类作晶核，诱使玻璃形成很小的晶胞，就可获得晶体颗粒在 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ 的微晶玻璃。它晶格致密，强度高，抗弯强度是普通玻璃的 $7\sim 12$ 倍。微晶玻璃耐高温性能好，在 1300°C 时才会软化；耐热冲击，在 900°C 时投入冷水中也不会破裂；耐磨、耐腐蚀并且能透过微波，可用作导弹的雷达罩，也可用于生产特殊轴承。

在微晶玻璃中加入感光金属盐类，就制成光敏微晶玻璃。它具有跟照相底片一样的感光

功能，一经加热就会显示出图像来。这种玻璃在光刻、光蚀技术以及集成电路生产中非常有用。

玻璃晶莹透明，是生产光学仪器的重要材料。有色玻璃是一种常见的光学玻璃。为了保护珍贵书籍，应当避免紫外线的长期照射，采用含有氧化铬、氧化钒的玻璃作图书馆的窗玻璃，就可阻止紫外线进入书库。近年来人们根据光色互变原理制成了变色玻璃，它是在玻璃中加入卤化银并经适当热处理，使卤化银部分沉淀为微晶，当强光照射时，卤化银分解为卤素和银，使玻璃变暗，减少光线透过；当无光照时，卤素与银又结合为卤化银，形成无色晶体。用这种变色玻璃做成的变色眼镜和汽车前窗玻璃，对保护视力很有好处。最近人们又研制成功了单透玻璃，它只允许光线单向通过，从玻璃一侧看过去，一切都清晰；而从另一侧看过来，则什么也看不见，这种玻璃作汽车车窗和办公楼窗户都很受欢迎。

用玻璃纤维制成的绳缆比钢绳轻，在建筑、航海上广泛用途；用玻璃纤维制成的布，既耐高温又不怕腐蚀，并且具有绝缘隔热性能，因而在电机、化工、冶金、交通、国防等部门都受到青睐。

3. 水泥

通用硅酸盐水泥的主要成分是硅酸盐，是用黏土和石灰石在回转窑内烧制成的，是普通建筑的常用材料。按现行国家标准，硅酸盐水泥分6个强度等级，即42.5、42.5R、52.5、52.5R、62.5、62.5R。

普通硅酸盐水泥的耐磨和耐高温性能尚不能令人满意，于是人们又开发了各种高性能水泥。在普通水泥中掺入20%~50%的火山灰，得到的火山灰水泥非常耐冲刷，是建筑水库、水电站的好材料；在普通水泥中掺入20%~85%的高炉矿渣，制得的矿渣水泥可耐高温；在普通水泥中加入石膏和膨胀剂，可制得膨胀水泥，在隧道、涵洞修补上极为有用。

目前每年全世界水泥的产量已超过8亿吨。人们正在开发各种特殊水泥，如耐油防水的抗渗水泥，抗酸碱腐蚀的耐酸碱水泥，能阻止放射线穿透的放射物的包封用水泥等。

4. 耐火材料

耐火材料是指能耐1580℃以上高温的材料，钢铁工业、有色金属工业的冶炼炉，发电厂和铁路机车的锅炉，炼焦工业的炼焦炉，制造水泥、玻璃、陶瓷、砖瓦的窑炉，都少不了耐火材料。耐火材料种类繁多。

耐火砖是最常用的一种，它的化学成分主要是氧化铝和氧化硅，它可耐1700℃的高温，广泛用作锅炉的内衬砖。

高铝砖可耐1800~2000℃的高温，抗化学侵蚀和抗磨蚀能力都大大超过黏土砖，可作高炉和加热炉的炉底材料；镁砖含85%以上的氧化镁，耐碱性腐蚀能力强，但抗急冷急热性差；铬砖耐高温，抗碱性化学侵蚀能力强；硅砖主要用在炼钢炉、炼焦炉和玻璃窑上；碳砖则大量用于高炉炼铁。

除了成型的耐火材料外，还有不定性耐火材料，作为补炉时的修补胶合剂。另一种是耐火纤维制品，它质量小，耐高温、抗腐蚀，因而在电炉、铝电解槽、熔炼炉上广泛应用。随着高温材料工业的发展，过去的一些耐火材料逐渐被淘汰，人们预计，未来二三十年内，会出现有机物、金属和无机陶瓷的复合耐火材料。

5. 新型无机非金属材料

新型无机非金属材料主要有高温结构陶瓷、光导纤维和功能材料，种类很多。如：压电

材料；磁性材料；导体陶瓷；激光材料，光导纤维；超硬材料；高温结构陶瓷；生物陶瓷（人造骨）等。

新型无机非金属材料特性表现在：①承受高温，强度高；②具有光学特性；③具有电学特性；④具有生物功能。

无机非金属材料之所以能广泛地应用，归根结底是因为其某一方面的性能可以满足人们的需要，可制成各种各样的形状，也具有一定的电气绝缘强度及机械强度。此外，一些新性能还可满足一些特殊环境的要求，例如钠光灯的发光效率高而且节能，但若用普通玻璃作玻壳，则会因为钠蒸气的腐蚀作用而损坏，因此钠光灯的玻壳要用透明陶瓷来做。

用于集成电路的绝缘基板材料，首先必须要具有一定的强度，以便能够承载起安装在其上的集成电路元件及布在其上的电路线，要有均匀而平滑的表面，以便进行穿孔、开槽等精密加工，应有优良的绝缘性能；还要有充分的导热性，以迅速散发电路上产生的热；电子元器件与基片的热膨胀系数之差应尽可能地小，从而保证基片与电路间良好的匹配，电路与基片不会剥离。总之，材料的强度、表面光洁度、绝缘性能、热导性、热膨胀系数等材料性能是衡量基板材料好坏的重要指标。

环氧树脂等塑料是较好的基片材料，但它们的导热性能不好；氧化铝的导热性能约为环氧树脂的三十倍，故氧化铝是重要的基片材料。

比氧化铝的导热性更好、更有希望作基片的材料有如下几类：

氧化铝单晶（亦称为蓝宝石）：其导热系数比氧化铝烧结体大4倍，主要问题是难以获得合适的薄片形状。

碳化硅：其导热性较好，约10倍于氧化铝，硬度高，可精密加工，热膨胀系数接近硅。但却是半导体，且致密烧结非常困难。采用添加百分之几的氧化钨，并用热压烧结方法，可获得导热性能与绝缘性兼有的致密材料。

金刚石是导热系数最好的材料，绝缘性也很好，是最理想的绝缘基片材料。但是要供给高纯度且具有一定大小的片状金刚石晶体，目前还有很大困难。

光导纤维也是一种玻璃纤维，它用一种折射率较高的玻璃作芯子，用另一种折射率较低的玻璃作包皮，套制而成。由于玻璃的光学特性，光可以通过光导纤维向远方传播，就像电线传递电信号一样。光导纤维愈细愈纯，在传输中光能的损耗就愈少。光导纤维传递信号的能力很大，一根比头发丝还细的光导纤维能传递上千路电话；光缆根本不受电杂音干扰，并且质量轻，占地少，特别适合作高效的通讯使用。光纤通讯是通讯史上的一次重大变革，目前各国都在努力发展。

1.3 无机非金属材料科学的发展历程

无机材料的两位祖先是石器与陶器。石器坚硬，但成型困难，天然的石料是很难改变形状的，在当时的生产条件下，几乎不可能用来制作容器。后来发明了用黏土加水制成的泥坯，做成器皿盛装食物，这很容易成型，但强度不够，既不耐水也不耐用。而后，用火将泥坯烧成，烧出来的制品变得更为坚固。再后来，又学会了在陶器上施加釉料，如果在毛坯上涂上各种釉质，刻上花纹，就可烧得精美的花瓶、盆、碗等日用品，使生产出来的器皿的

实用性和美观性大为提高。在我国半坡村氏族遗址中已有了精美的彩陶盆。我们的祖先对制陶技术不断加以完善，生产出图案精美、色泽鲜艳的陶器，出口世界，深受各国人民喜爱。我们中国的英文名字 China，就是瓷器的意思。随着玻璃和水泥材料的出现，人造材料的坚硬性开始接近天然的石料，最后发展成为了今天的现代硅酸盐工业。

人类认识玻璃、制造玻璃已有 5000 多年的历史。13 世纪时，威尼斯人用玻璃制成了眼镜；16 世纪时，人们又发明了望远镜和显微镜，光学玻璃的高性能是这些仪器发挥作用的关键。1886 年，德国科学家阿贝和肖特系统地研究了氧化钡、硼酸盐等对玻璃性能的影响，研制出高性能的光学玻璃，在生产和生活中得到了广泛应用。随着光学和化学的发展，人们又研制出性能更高，用途更广的光学玻璃。到了 20 世纪，光学的发展揭开了有色玻璃滤色的机理，人们据此制成了各种光色玻璃，具有选择某些特定光线的能力。如在原子能工业中，在作为观察窗和观察镜的玻璃中就加入硼和镉的氧化物以吸收中子流，加入氧化钡、氧化铝以吸收 γ 射线。

玻璃真正成为大众化的材料是从 20 世纪初开始的。1908 年，美国人发明了平拉法，1910 年，比利时人发明了有槽垂直上拉法，才使平板玻璃的生产摆脱了手工的吹制法而迅速发展。1915 年，美国研制出硼玻璃，把它加热到 200°C 后立即投入 20°C 的冷水中也不会破裂。因此它很快成为一种重要的化学用玻璃。用碳酸钾代替纯碱作原料生产出来的钾玻璃熔点高，也是一种优秀的化学玻璃。1959 年，英国的皮尔金格兄弟公司研制出浮法玻璃生产工艺，大大提高了生产率并且降低了生产成本。

玻璃纤维是 20 世纪 30 年代问世的新产品。用先进的技术把熔化的玻璃拉成细丝，就成为玻璃纤维。随着技术水平的提高，玻璃丝越拉越细，已超过羊毛和棉纱，从此玻璃制品告别了脆性而成为抗拉强度很高的纤维。

水泥是一种人造的水硬性材料，普通建筑材料遇水会松垮，而水泥着水后却逐渐硬化而生成坚硬的人造石，在水泥中掺入砂子后用水调成砂浆，对砖瓦、石头等有良好的黏着力，是一种很好的粘合剂。水泥和砂子、碎石掺在一起加水搅拌就成为混凝土，它具有很好的抗压性能，但抗拉强度差。用水泥包着钢筋后生成的钢筋混凝土，则具有优异的性能，它开辟了建筑史上的一个新纪元。多少巍峨矗立的高楼，多少凌空飞架的桥梁，都是钢筋混凝土结构。

伴随无机非金属材料发展的漫长历程，在工艺技术进步的同时，对材料机理的认识也在不断地深入。早在 18 世纪，阿维对晶体外部的几何规则性就有了一定的认识。后来，布拉格在 1850 年推导出 14 种点阵。1912 年劳厄发现了 X 射线通过晶体的衍射现象，证实了晶体内部原子周期性排列的结构。加上布拉格父子的工作，建立了晶体结构分析的基础。费奥多罗夫在 1890 年、熊夫利在 1891 年、巴洛在 1895 年，各自建立了晶体对称性的群理论。这为固体理论的发展找到了基本的数学工具。

从 20 世纪 60 年代起，人们开始在超高真空条件下研究晶体表面的本征特性以及吸附过程。无机非金属材料的研究是伴随微电子技术、光电子技术、能源技术、地质学等技术学科的发展而日益进步的，同时，无机非金属材料的研究的成就和实验手段对化学物理、催化学科、生命科学、地质学等学科的影响日益增长，其作用已远远超过材料学科的范畴，正在形成新的更广泛、更有意义的交叉领域。