

高等学校教改试用教材

建筑材料性能学

严吴南 计丽珠 编
彭小芹 彭家惠

重庆大学出版社

高等学校教改试用教材

建筑材料性能学

严吴南 计丽珠 编
彭小芹 彭家惠

重庆大学出版社

建筑材料性能学

严吴南 计丽珠
彭小芹 彭家惠 编

责任编辑 陈晓阳 李长惠

*

重庆大学出版社出版发行
新华书店经销
重庆建筑大学印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:26 字数:643千
1996年12月第1版 1996年12月第1次印刷
印数:1—400

ISBN 7-5624-1381-9/TU·39 定价:38.00元

(川)新登字020号

前 言

本书是为建筑类高等学校材料科学与工程类专业教学改革需要而编写的新教材之一。

本教材在体系、编排以及内容的取舍上与同类教材相比有较大的不同,是一次大胆的尝试。

建筑材料品种成千上万,包括金属、无机非金属、有机高分子等极为广泛的物质领域,在一本教材中是无法将它完全涵盖的;作为学生,不可能也没有必要样样材料都学一遍。怎么办?根本的办法只有一个,就是学好关于材料的基础理论,以牢固的基础理论,应材料之万变。这是本书设立第一篇——“材料科学概论”的初衷。本专业学生学习的基础课门数不少,学时也不少,但存在对基础知识不善于运用,不会联系实际的问题;而另一方面,对于专业课来说,如果脱离了令人信服、引人入胜的理论,只是作为一门经验科学来讲授,也会变得枯燥乏味、水平不高。为此,有必要在基础课与专业课之间架一座“桥梁”。本书第一篇试图成为这样的“桥梁”,这是设立第一篇的又一原因。但是,这一篇很难写,深感力不从心。本书第二篇——“几种常用建筑材料”,着重于具体材料各自的个性和特点,它以第一篇为基础又注意与材料的生产实践和工程应用相联系。第二篇还在某些基本理论(如有孔材料的干燥、干缩、冻结、冻害、金属的腐蚀等)方面,对第一篇的空缺作了必要的弥补。

本教材覆盖原《建筑材料》、《胶凝材料学》、《混凝土学》三门课,但教材总字数和教学总时数有较大幅度减少。

本书系高等学校教学用书,也可供各单位从事建筑材料、混凝土工程的科技人员参考。

总之,这样变革的目的是为了加强基础理论、淡化专业、拓宽知识面,使学生毕业后工作适应性强、面向广、后劲足!

愿望是良好的,工作是艰苦的,改革只是开始,以后的路还很长。何况这样做是正确还是错误,我们自己也还应该不断审视,欢迎大家评说。

全书共2篇10章。其中绪论,第一篇第一章,第二篇第三、五章由严吴南编写;第一篇第二、四章由彭家惠编写;第一篇第三、五章由彭小芹编写;第二篇第一、二、四章由计丽珠编写。

限于编者的水平,加之教材的编写、出版工作是在人力、财力都很困难的情况下进行的,几经周折,故不足、不妥乃至错误之处一定不少,衷心希望读者批评、指正和谅解。

编 者

1996年10月

目 录

绪 论	1
第一篇 材料科学概论	
第一章 材料的成分、结构和结构缺陷	4
第一节 对固体材料结构的一般认识	5
第二节 硅酸盐	6
第三节 金属	14
第四节 有机高分子化合物	19
第五节 材料结构的不完整性	24
第六节 材料的显微结构和性能	27
主要参考文献	29
第二章 表面现象	31
第一节 表面自由能与表面张力	31
第二节 界面行为	33
第三节 固体表面吸附	42
第四节 胶体溶液	53
第五节 表面活性剂	59
第六节 烧结	66
主要参考文献	69
第三章 材料的力学行为	70
第一节 材料的弹性	70
第二节 材料的塑性	74
第三节 材料的粘性流动	77
第四节 材料的粘弹性	79
第五节 材料的蠕变	80
第六节 材料的理论强度	84
第七节 材料的实际强度	91
第八节 材料的脆性与脆性破坏	95
第九节 材料的疲劳破坏和蠕变破坏	98
第十节 金属材料的强化	102
主要参考文献	111
第四章 材料的热学性质和声学性质	112
第一节 热膨胀	112
第二节 材料的导热导温性	114
第三节 隔热与防热	118
第四节 材料的声学性质	120
主要参考文献	126
第五章 光泽与颜色	127
第一节 有关的基础理论	127
第二节 材料与光的相互作用	130
第三节 金属与非金属材料的光学性质	139

第二篇 几种常用建筑材料

第一章 气硬性胶凝材料	143
第一节 石膏	143
第二节 石灰	162
第三节 镁质胶凝材料	178
第四节 水玻璃	183
主要参考文献	193
第二章 水泥	195
第一节 硅酸盐水泥	195
第二节 掺混合材料的硅酸盐水泥	227
第三节 铝酸盐水泥	241
第四节 其他品种的水泥	246
主要参考文献	257
第三章 混凝土	258
第一节 概述	258
第二节 普通混凝土的原材料	261
第三节 普通混凝土拌合物	271
第四节 普通混凝土的结构和强度	282
第五节 普通混凝土的变形	297
第六节 普通混凝土的耐久性	309
第七节 普通混凝土的其他性质	320
第八节 普通混凝土的配合比设计	326
第九节 混凝土外加剂	334
第十节 建筑砂浆——细粒混凝土	345
第十一节 硅酸盐混凝土——不用水泥的混凝土	349
第十二节 轻混凝土	363
第十三节 自应力混凝土	367
第十四节 新型混凝土	369
主要参考文献	373
第四章 烧土及熔融制品	375
第一节 粘土砖、瓦	375
第二节 建筑陶瓷及琉璃制品	382
第三节 耐火材料	385
第四节 玻璃及熔融制品	386
第五节 结晶的熔融制品	390
主要参考文献	391
第五章 建筑有机材料	392
第一节 木材	392
第二节 沥青材料	396
第三节 合成树脂与塑料	402
第四节 橡胶	404
主要参考文献	405

绪 论

—

人类的文明史最早是以材料分期的,如石器时代、陶器时代……人类使用、制造、认识材料的历史源远流长。现今,材料的发展尤为迅速,继水泥、玻璃之后,塑料之王聚四氟乙烯、轻质高强耐腐蚀金属材料钛及其合金、高性能金属陶瓷和纤维增强树脂复合材料相继问世。从航天航空工业到建筑业,各行各业的发展无不有赖于材料的发展。材料是现代科学的基础,它与信息、能源并列为现代文明的三大支柱。

有关材料的知识已逐渐形成一个专门学科——材料科学。它是研究材料的组成、结构、加工与材料性能以及材料应用之间的相互关系的学科,是一门涉及多学科的综合交叉学科。

建筑材料当然也属于材料科学的研究对象,但建筑材料又是品种多、用量大、具有各种性能和形态的一类材料,这一点,可能是其他工业部门所涉及的材料无可比拟、绝无仅有的。

人们常这样赞美建筑物:凝固的音乐、时代的印记、历史的石册……那么,如果没有品种多、性能优的材料,何以能有美好的建筑物呢?建筑材料是建筑赖以存在和发展的物质基础。仅就这一点,就足以使建材工作者感到自豪。

二

建筑材料一般指以下两方面:

1. 属于原材料的水泥、玻璃、陶瓷等;
2. 代表一定使用功能的房建材,如结构材料、墙体材料、屋面材料、防水密封材料、保温吸声材料以及装饰装修材料等。

也有单从使用功能出发,认为建筑材料应包括:结构材料、隔绝材料(隔绝水、热、声等)、装饰装修材料、新功能材料(如:太阳能交换和贮存材料、防射线辐射材料等)。

就建筑材料的科学技术而言,它包括:无机非金属新材料(跟踪世界高技术发展的材料);非金属非燃料矿产。

以上对建筑材料范畴的三种描述,大体上是相同的,它涉及的材料非常广泛,包括无机非金属材料、金属材料、有机高分子材料以及复合材料。

三

最初,人类不知道怎样利用宇宙万物,自然也不会用石头、树木和泥土等材料,只是栖息于自然洞穴里罢了。

大约从旧石器时代开始,直至以后漫长的历史时期内,人们逐渐学会了使用工具,便有了经过加工的石材、木材等,当时最好的房屋建筑恐怕就是草泥木构茅屋。

欧洲工业革命以前,由于社会并不发达,需求有限,因而以木材、砖瓦、石灰、石膏为主要建筑材料的年代持续了数千年之久。这个时期的房屋以砖木结构为主。被列为中世纪七大奇迹之一的我国南京报恩寺琉璃塔,就是这个时期的建筑。它始建于公元1412年,为了考虑以后的维修,当时即将砖瓦及琉璃制品均一式三份,编号储存,这在建材史上实属罕见。

从工业革命时期开始直至现在,由于工业、商业、城市建筑业的迅速发展,原有材料已越来越不能满足要求。社会需求的驱使,建筑材料的发展突飞猛进,当今以水泥、钢材、玻璃为主体的建筑,容纳了世界50亿人口,被称为“改造世界”的材料。虽然早在工业革命前的中世纪,已经有玻璃和水泥,但那时技术水平低,生产规模小,产品质量差,工业化生产钢铁、水泥和玻璃是产业革命以后的事情。19世纪末有了大型轧钢机,焊接技术也得到发展,使钢材在建筑上的应用速度加快,应用范围扩大。钢筋混凝土的出现,使水泥发展如虎添翼,1875年在法国蒙耶建造了世界第一座钢筋混凝土桥,1903年美国辛辛那提市建造了钢筋混凝土16层楼房,20世纪30年代最著名的钢筋混凝土建筑是美国的帝国大厦(1931年建成,高381m)。预应力钢筋混凝土的成功使用,是继钢筋混凝土以后的又一次技术飞跃。此后,大跨度桥梁、大型厂房、高耸建筑物如雨后春笋相继屹立于大地。近年日本修通了从北海道到本州的世界上最长的海底隧道,本世纪最伟大的工程连接英法两国英吉利海峡海底隧道也相继建成。

但是,创建摩天大楼、跨海大桥、拦海(江)大坝、人工海岛、地下城市的工作任重道远,我国开发内陆、沿海地区的工作还只是刚刚开始。材料科学和技术的一场革命正在进行之中。重量轻、牢度大的塑料和陶瓷材料正在取代飞机、汽车制造业和建筑业中使用的金属。人们正在迎接建筑材料史上一个新时期——高性能、高技术材料时期的到来。

材料的发展里程可概括为这样四个时代:第一代天然材料(石材、木材等);第二代加工材料(矿石炼出的金属、粘土烧出的陶瓷等);第三代合成材料(以石油、煤为原料合成高分子材料);第四代目前进入复合材料时代(例如玻纤与树脂复合成玻璃钢)。材料的发展过程反映了材料由天然到人工,由均一到复合的发展规律。

四

人们对材料的改进和创新愈来愈多地依靠材料科学的实验研究和理论指导。国内外大学纷纷建立起材料科学系和材料科学中心。国外有些大学的工学院把材料科学作为大学低年级学生的一门公共必修课,被认为是学生必要的基础训练课程。

各种建筑材料所以具有不同的机械、物理、化学性质,是由它们的化学组成、结构状况(包括原子排列方式及缺陷、化学键的种类、固体中的电子态以及显微结构和宏观结构等)决定的。材料在使用过程中的性能变化也是以使用条件为外因通过材料组成与结构的变化而起作用的。所以建筑材料的科学研究也总是围绕着材料的组成、结构与性能的关系而展开。

建筑材料正在向轻质、牢固(高强)、耐久及多功能和高性能的方向发展。

轻质材料的综合技术经济效果是明显的。首先,它改善了建筑物的热性能,使建筑物的经常性能耗下降;它减少了材料运输及建筑物本身的重量;减轻了工人的劳动强度和工程造价。那么怎样获得轻质材料呢?已有的途径很多,有待我们去学习和掌握,新的途径有待我们去开辟、创造。

对结构材料来说,强度高了,构件截面自然就可以减小,故提高材料的强度也是减轻材

料重量的有效途径。那么,何以达到高强度呢? 同样有待我们去学习、掌握和创造。

建筑物的各种使用功能必须由各相应的建筑材料予以保证。如结构物要承受荷载,则结构材料必须保证足够的强度;室内的音响效果与材料的吸音隔声性能密切相关,建筑采光则是由透光率极高的有机、无机玻璃来实现的等等。尽量使一种材料同时具有多种功能,成为建筑材料发展的又一个必然趋势。

第一篇 材料科学概论

第一章 材料的成分、结构和结构缺陷

不论什么材料,它所具有的各种性能,无不取决于它的成分和结构(包括结构缺陷)。人们运用这一规律,认识材料、改进材料,并创造着新材料。

材料的成分是指化学成分,有时也包括矿物成分。

“物质结构”(或称结构化学)这门学科,其结构指的是微观结构,主要研究原子、分子和晶体的结构及其与物质性质之间的关系,即研究的是微观结构。

一般讲,“材料结构”其结构具有广泛的含义,包括从原子结构到肉眼能观察到的宏观结构等各个层次。

一般认为,线度尺寸在 1nm 以下的结构为微观结构;线度尺寸在目视范围以内的结构为宏观结构;介于微观和宏观尺寸之间的结构为亚微观结构(也叫细观结构、显微结构等)。对后一种结构层次,不仅名称不统一,其尺寸范围也不尽统一。

本章仅简述微观结构和部分亚微观结构,其余结构问题,将在第二篇结合具体材料讨论。

人们对材料结构认识的深化,是与现代测试技术的迅速发展密切联系的。目前 X 射线衍射是最常用的技术,它包括许多使用方法,如有的使用白色 X 线,有的使用单色 X 线;有的方法适用于单晶样品,有的适用于多晶样品;有的方法不但适用于单晶和多晶样品,还应用于非晶体样品,以至液态样品。

中子衍射和电子衍射也成为主要的研究手段,电子衍射不但用于单晶、多晶材料,还可用于非晶态材料的结构研究。由于电子比射线更容易为材料所吸收,因此电子衍射更适用于研究材料的表面结构和薄膜结构。

运用各种电子显微镜可以直接观察物质的微观结构,目前电子显微镜的分辨率已达到 0.2nm。用扫描隧道电子显微镜看到了精美的单个原子结构图像,并可探测到原子周围电子云的状态。但是扫描隧道电子显微镜不能检测非导体样品,对非导体样品可采用光位移原子力显微镜。

各种光谱分析法,也是研究物质结构的方法。红外光谱最为广泛地应用于探测有机化合物和金属有机化合物中的功能团。激光喇曼光谱广泛地用于鉴定化合物和确认功能团。核磁共振谱可以提供分子或晶体中原子核周围的情况,其中“魔角旋转核磁共振法”,对四配位数和六配位数的硅、铝识别起来比较容易,对非晶体以及随时间变化的固体现象也可以研究。

第一节 对固体材料结构的一般认识

通常把固体分为晶体和非晶体两大类。

一、晶体

点阵式的周期性在空间无限伸展的晶体是理想晶体,然而真正存在的实际晶体总是或多或少偏离理想晶体,并不具有理想的、完整的和无限的点阵结构。尽管如此,理想晶体的点阵结构理论,仍是研究实际晶体的理论依据。

从微观和亚微观结构角度看,实际晶体大体有如下几种情况:

单晶体 单晶体是基本上能为同一点阵所贯穿的晶体,如石英、铜、金刚石、刚玉等单晶体。单晶体虽在自然界里时有发现(迄今为止,世界上发现的最大的一颗天然钻石,重达620g),但单晶体主要还是依靠人工制取。例如超硬材料金刚石,由于天然金刚石很稀少,又难开采,因而人们广泛探索人工制取金刚石,目前已能制得钻头级质量和宝石级质量的金刚石单晶体。这种超硬材料是现代工业和现代科学技术不可缺少的重要材料。

如果由边长约为 10^{-5} cm小晶块(称镶嵌块)以平行取向结合而成,虽然这些小晶块并不严格地完全定向地排列,但它们之间的倾斜度十分微小,可以近似地认为基本能为同一点阵所贯穿,因而这种晶体也属于单晶体,称“镶嵌性晶体”。有人认为,实际单晶体就是镶嵌块构成的,单晶的嵌块结构现象正是实际晶体不完美性最普通最典型的表现。

多晶体 很多被称为晶粒的小晶体,彼此被晶界所隔开,晶体的点阵结构存在于每个晶粒内部,而每个晶粒的位向都与相邻晶粒的位向不同,因而晶体的各向异性被相互抵消,这种晶体为多晶体。大多数晶体工程材料都是多晶体。典型的多晶体材料是各向同性的金属晶体。聚晶金刚石是金刚石多晶体,是由许多十分细小的金刚石微粒(直径大约 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$)聚合而成的颗粒较大的金刚石。其结构紧密,除了不透明外,其他性能完全可以与单晶体金刚石媲美。人工聚晶金刚石的研制工作比研制单晶金刚石起步晚,但进展比单晶金刚石快。

由溶液中结晶和由溶液中结晶出来的晶体一般都是多晶体。

另外,有一部分实际晶体是由极细小的单晶体所组成,但它既不同于镶嵌性单晶体又不同于稍大的单晶颗粒组成的多晶体,这些细微单晶体小到每颗晶粒只有几千或几万个晶胞,比一般单晶体小千百倍以上。因而具有比表面积大,吸附性能强,表面活性突出等特性。这种晶体称“微晶体”。例如:碳黑是石墨晶体的微晶体,蒙脱石是高岭石晶体的微晶体,故蒙脱石又叫微晶高岭石。曾经有人把“微晶体”说成是无定形体,这不对。“微晶体”除了具有点阵结构外,并有明显的固定熔点。

从各向同性这一点看,多晶体比单晶体与非晶体更为接近。

实际晶体中通常存在晶格缺陷,而且缺陷的类型很多,固溶体则是属于具有点阵缺陷的实际晶体,外来组分(离子、原子或分子)分布在基质晶体晶格内,好似溶质溶解在溶剂中,但并不破坏晶体的结构,仍然保持一个晶相,只是外来组分占据着晶格间隙结点位置或进入晶格位置造成结构不完整。固溶体是一类应用广泛的结晶固体,一般常见的硅酸盐几乎都是固溶体,例如水泥熟料矿物A矿,就是 C_3S 晶体晶格中溶入 Al_2O_3 及 MgO 后形成的矿物,是取代型固溶

体。

二、非晶态固体

非晶态固体与晶体主要区别是其微观结构上不具有远程有序的点阵式周期性结构,宏观性质上没有明显固定的熔点。通常有这样三类材料容易产生非晶态:(1)氧化物,其中包括 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 As_2O_3 等 $A_m\text{O}_n$ 形式的氧化物。在结构上,这些氧化物有 AO_3 型三角形和 AO_4 型四面体形两种形式。这些三角形或四面体形彼此相接时,至少可通过三个顶点的原子形成三维连续网络,因此当其即使处于高达熔点温度时,粘度仍然很高(例如蛋白石);(2) S 和 Se 的链状分子化合物和有机高分子化合物;(3)含氢键化合物(如 HPO_3)由于含氢键,分子规则的排列很难达到且粘度很高。

非晶态固体主要有玻璃体、某些有机高分子化合物和某些生物机体等。玻璃、木炭是典型的非晶材料。

在玻璃态中,分子排列可以看成过冷液体的淬火状态,当温度降到摄氏零度时,晶核增长速度就会变得非常慢,因此当冷却进行足够快时,所有材料都会显示出上面提到的淬火状态。所以,从分子动力学理论可以预言玻璃态是普遍存在的。

对于玻璃态的各类材料,存在这样的简单关系:

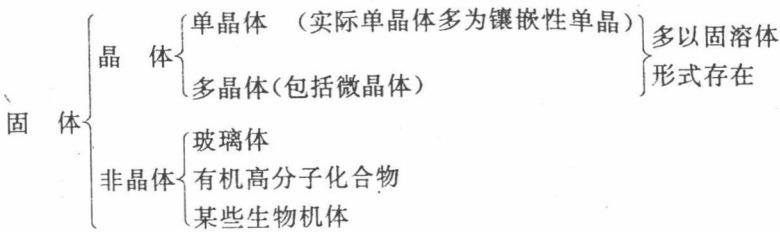
$$t_g/t_m \approx 2/3$$

式中 t_g —— 玻璃转化点温度;

t_m —— 熔点温度。

对于简单分子, t_g/t_m 略小于 $2/3$ 。

对固体物质可作这样的归纳:



络合物既可以是晶体也可以是非晶体。

凝胶是液体在固体中的两相胶状混合物,凝胶的某些行为(如加热时粘度下降)犹如非晶态固体一样,尽管组成凝胶的固体可能是晶体。

第二节 硅酸盐

硅酸盐的主要成分是硅和氧,硅在地壳中含量约为 26%,仅次于氧(为 50%),居第二位。但单质硅在自然界中几乎不存在,硅主要以硅酸盐或硅石(二氧化硅)的形式存在。正如碳是构

成有机化合物不可缺少的元素一样，硅是构成岩石的主要元素之一，故地壳的大部分是由硅石和硅酸盐构成。石英和长石、云母、粘土、石棉、滑石等是最常见的天然硅石和硅酸盐。硅酸盐无论作为原材料或是工业产品，在许多工业部门都占有重要的地位。在建筑材料领域尤其受到重视。

硅酸盐的化学组成比较复杂，这是因为在硅酸盐中，正离子甚至包括负离子在内，都可以被许多其他的离子全部或部分取代。硅酸盐大都是晶体，若以离子键合、共价键合、金属键合之任一种为主的无机固体，其结晶结构一般要简单得多，然而所有硅酸盐都是共价键合与离子键合混合发生，而在一些硅酸盐中范德华键也很重要。因此，硅酸盐结构是所有无机固体中最复杂的，故适合用来作化学和晶体化学规律的研究。

硅酸盐的化学式有三种表示方法：一种是把构成硅酸盐的氧化物按 1 价碱金属氧化物，2 价、3 价金属氧化物，最后是 SiO_2 的次序书写（有 H_2O 的写在 SiO_2 的后面）。如高岭石为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，绿宝石为 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ；另一种是无机络盐的写法，先是 1 价、2 价的金属离子，其次是 Al^{3+} 和 Si^{3+} ，最后写 O^{2-} （有 H_2O 的将 H^+ 写在相当 1 价金属离子的位置），如高岭石为 $\text{H}_4\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2\text{O}_9$ ，绿宝石为 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ，第三种表示式叫结构式，如高岭石为 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ ，绿宝石为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 。

一、硅酸盐晶体结构

(一) 硅酸盐晶体结构的类型

硅酸盐晶体结构中最基本的结构单元是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ ，根据硅氧四面体在硅酸盐晶体中不同的连接方式，硅酸盐晶体结构有以下类型：

1. 含有限硅氧团的硅酸盐

(1) 岛状结构硅酸盐

这种硅酸盐中， $[\text{SiO}_4]$ 四面体各顶角之间并不互相连接，每个 O^{2-} 除已经与一个 Si^{4+} 相接外，剩下的一价可与其他金属离子连接，使化合价达到饱和。因此， $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间是通过金属离子连接起来的。在这种硅酸盐中氧硅比为 4，金属阳离子可以是 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Be^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Zr^{4+} 等。这类硅酸盐因各个方向上结合力分布差异不大，所以没有显著的解理，故常呈粒状。镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 是这种结构的代表（图 1-1）。

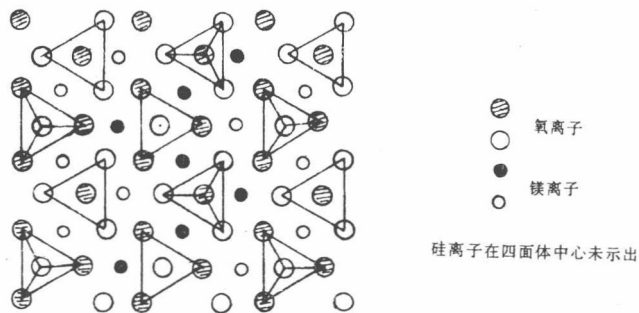


图 1-1 镁橄榄石的理想结构

硅酸盐水泥熟料中的硅酸二钙 Ca_2SiO_4 (即 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 也属于岛状结构硅酸盐, 不过其中的 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 其结构中 Ca^{2+} 的配位数为 6, 即 6 个 O^{2-} 与 Ca^{2+} 相配位形成 $[\text{CaO}_6]$ 八面体, Ca^{2+} 的配位相当规则, 因此比较稳定, 在常温下几乎是惰性的; 而 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 结构中 Ca^{2+} 的配位数有 8 和 6 的两种, 因其配位的不规则而相当活泼, 常温下就能与水发生反应。所以, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 是水泥熟料中希望得到的主要矿物之一, 而 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 则应尽量避免其形成。

(2) 组群状结构硅酸盐

在有限硅氧团结构中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体除孤立状态存在外, 也可以成对和成环状存在, 这就是组群状结构硅酸盐。这类结构是 2 个、3 个、4 个或 6 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过公共氧相连接形成单独的硅氧络阴离子, 把一个硅氧络阴离子看作是一个结构单元, 那么每个结构单元所含 $[\text{SiO}_4]$ 四面体总数是有限的, 如图 1-2 所示, 硅氧络阴离子之间再通过其他金属正离子联系起来。其中硅氧四面体之间已公用的氧 (O^{2-}) 其电价已饱和, 一般不再与别的金属正离子配位, 称这公用氧叫“非活性氧”(也称桥氧); 对硅氧四面体上只用去一价的 O^{2-} 称“活性氧”(也称非桥氧) 因其还有剩余的电价, 故还可与其他金属正离子相配位。由 6 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过桥氧联接起来的单独硅氧络阴离子构成的硅酸盐, 如绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 其结构中存在比较大的环形空穴, 因而具有很低的热膨胀系数 $1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 当有价数低而半径小的离子 (如 Na^+) 存在时, 将呈现显著的离子导电, 因而具有较大的介电损耗。

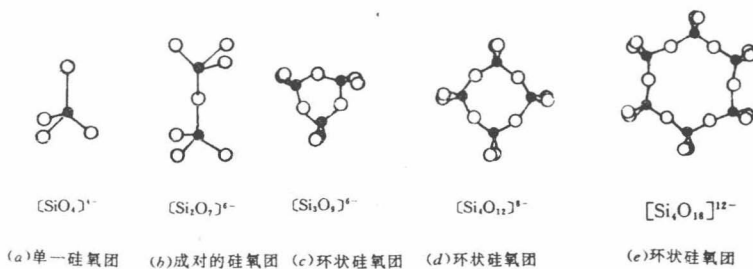


图 1-2 组群状结构 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的几种连接

2. 链状结构硅酸盐

每个硅氧四面体上有 2 个 O^{2-} 变成非活性氧 (即桥氧) 构成一维空间无限伸展的连续的链, 这条链的重复单元的化学式为 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, 这是单链链状结构, 见图 1-3(a), 链与链之间通过金属正离子相联。这种单链结构的矿物如顽辉石 MgSiO_3 , 基本上是无限制的 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 链由 Mg^{2+} 联系在一起。

两条相同的单链通过未公用的氧可以形成双链, 见图 1-3(b), 双链中每一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的顶角平均有二个半为共用, 或者说双链中有半数 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用 2 个顶角, 另有半数 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用 3 个顶角, 这种双链硅酸盐的重复单元的化学式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ 。链上未饱和的 O^{2-} 的化合价由其他正离子满足, 正离子位于这些阴离子双链与双链之间并把它们联系起来, 例如透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 就是双链结构硅酸盐。

任何链状硅酸盐,其较弱的链间键更容易遭受破坏,因此比较容易在链间发生解离。成为柱状或纤维。例如双链结构角闪石石棉(属透闪石系列)为细长纤维,是这种结构的典型代表。

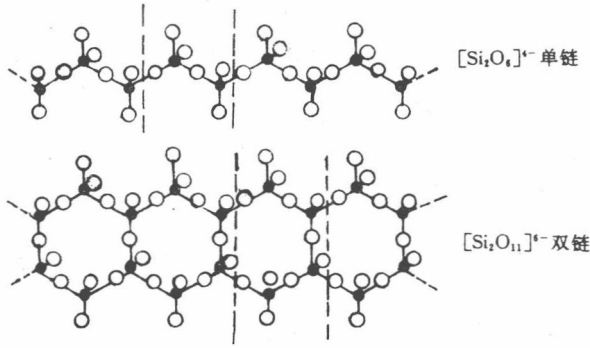


图 1-3 链状硅氧四面体

3. 层状结构硅酸盐

若每一个硅氧四面体的某一个面上的 3 个氧原子都是公共氧,这样便得到向二维空间无限伸展的六节环状硅氧层(图 1-4),在这个无限硅氧层中,取出一个矩形单位(图 1-4),可将其视为硅氧层的重复单元,则不难看出这重复单元的化学式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$,这一硅氧层的化学式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 。层中每一个 $[\text{SiO}_2]$ 四面体中只有一个活性氧,可以与其他正离子结合,常见的正离子有: Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等。由于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接成层状,故金属正离子的配位多面体也连成层状分布,即形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层或 $[\text{MgO}_6]$ 八面体层。但实际的层状结构硅酸盐,由于 $[\text{SiO}_4]$ 层中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 或 Mg^{2+} 及其他离子不等价(与 Si^{4+} 不等价)取代,使结构中正电荷减少,故相应有 $(\text{OH})^-$ 离子取代 O^{2-} ,以保持电价平衡,则 $[\text{AlO}_6]$ 八面体或 $[\text{MgO}_6]$ 八面体相应成为 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体或 $[\text{MgO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体,它们分别称为水铝石和水镁石。所以层状结构硅酸盐实际是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 或 $[\text{MgO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体层构成。

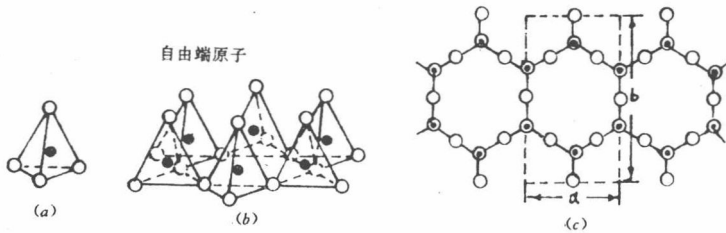


图 1-4 层状硅酸盐中的四面体

层状结构又有两种类型,一种是双层型(也称单网层),以高岭石为这种结构的典型代表,故也称高岭石型,其 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层中的活性氧(自由端氧原子)全部指向一个方向,由一层硅氧四面体层与一层水铝石或水镁石八面体层组成一个单网层,单网层与单网层之间是靠一个单网层的底部 O^{2-} 与另一个单网层的顶部 $(\text{OH})^-$ 以氢键结合的,氢键的键力较弱,故层状结构晶体往往从单网层之间解理,这就是自然界中高岭石常以小薄片状出现的原因;另一种是三层型(也称复网层),云母就属这一类结构,故也叫云母型,其复网层是由两层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层(一层活性氧指向下,一层指向上)中间夹着一层水铝石或水镁石层结构,即由两层硅氧层和一

层金属正离子层共三层为一个结构单元。复网层与复网层之间的联系有两种，一种是靠分子键，这种联系很弱，故很容易解理，如滑石为复网层结构，每一复网层是电中性的，层之间靠分子键联系，所以滑石因有良好的片状解理而具有滑腻感。另一种情况是复网层不是电中性的。例如白云母，其硅氧层中有四分之一的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代使复网层负电荷过剩而导致正负电荷不平衡，所以复网层与复网层之间有 K^+ 。进入以平衡负电荷。 K^+ 的配位数为 12， K^+ 处于两复网层的六节环的空隙间，呈统计性分布，所以与硅氧层结合力相对较弱，故云母在这层面上易发生解理，可以被剥成片。如果白云母中 K^+ 被 Ca^{2+} 取代，同时硅氧层内有二分之一的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代，则成为珍珠云母 $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ，因为 Ca^{2+} 为二价离子，与 K^+ 相比使复网层与复网层之间联系增强，故珍珠云母不容易解理。按所需性能设计材料(也可以说设计材料结构)，是现代材料科学的目标，合成云母就是这种尝试，是一种新型材料。

一般层状结构硅酸盐，无论是单网层或是复网层，其层与层之间都有空隙，如果结构单元层内部正负电荷已达到平衡，则空隙中不需要再配位其他金属正离子，如高岭石为单网层结构，其层间则由氢键缔合。对复网层结构而言，若每个复网层是电中性的，则层间空隙一般无其他离子，层与层由分子键联系；如果正负电荷未达到平衡，则空隙中间需填入金属正离子使电荷达到平衡，层与层之间由统计性离子键联系。

层状结构硅酸盐，都含有以 OH^- 形式存在的结构水。对某些层状结构硅酸盐还含有以 H_2O 形式存在的结合水(非结构水)。与结构水相比，结合水由于结合不牢固，比较容易失去，而且在失去时不会发生晶格的破坏。例如蒙脱石(微晶高岭石)，其理论化学式为 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，由于结构中 Al^{3+} 可以被 Mg^{2+} 取代，结果使每一复网层不呈现电中性，有少量负电荷过剩，使复网层之间产生斥力，因而使略带正电的水合离子容易进入层间，以平衡电荷，并使 C 轴随水的含量而变化，其变化范围为 $0.96\text{nm} \sim 2.14\text{nm}$ ，因此蒙脱石又名膨润土。其结合水的多少可随空气湿度变化而变化。结合水量增加则膨胀，水量减少则收缩。直至这种结合水全部脱去，只要不发生结构水失去，其晶体结构将不受破坏。这种结合水也叫“层间水”。

随层间水进入的正离子，使电价平衡，但易于交换，使该矿物具有较高的阳离子交换能力。层间水和结构水存在的形式不同，性质也不同，但都是因为较低价数的正离子取代较高价数的正离子后使复网层负电荷过剩而引发产生的水。

4. 架状结构硅酸盐

由硅氧四面体在空间组成三维网络结构，这时每个硅氧四面体中的 O^{2-} 全为公共氧，这种结构就是架状结构。典型的架状结构就是硅石(SiO_2)本身。当 $[\text{SiO}_4]$ 四面体骨架中有 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代时，使某些氧原子产生不饱和和键合轨道，即结构内部达不到电中性，结果碱金属原子或其他原子以离子状态存在于格架空隙中，而它们的电子进入现存的氧原子轨道以平衡电价。由于进入空隙的离子不同，便形成许多不同成分的架状结构硅酸盐。长石就是一族最重要的架状结构硅酸盐，例如其中的正长石 $\text{KA1Si}_3\text{O}_8$ ，内部有四分之一的 Si 原子被 Al 原子取代，并且每个 Al 原子伴有一个 K 原子形成疏松的架状结构，且各个方向上结合力强弱不一，所以长石在某一方向上有较好的解理。

(二) 硅酸盐晶体结构的特点

(1) 构成硅酸盐的最基本单元是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体，四面体以 4 个 O^{2-} 为顶点， Si^{4+} 位于四面体的中心，故 Si^{4+} 的配位数是 4。

(2) Si^{4+} 与 Si^{4+} 之间没有直接的键相连,它们通过 O^{2-} 相连接, $\text{Si}-\text{O}$ 键的离子键性占 38%,故 $\text{Si}-\text{O}$ 之间的共价键性较突出。因此 $\text{Si}-\text{O}$ 之间结合力很强,而 $\text{R}-\text{O}$ (R 代表金属正离子)之间离子键性相对较突出。

(3) $[\text{SiO}_4]$ 四面体可以是孤立地在结构中存在或通过共顶点相互连接, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的结合键并不形成一直线,而是一折线,夹角一般为 145° 。 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间几乎没有共边的,而不共面。

(4) Al^{3+} 可以在无限的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体骨架中置换出一部分 Si^{4+} 而占据其位置,成为铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$,与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体一起组成无限的硅(铝)氧骨架; Al^{3+} 也可以铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 的形式存在于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的骨架之外,它与 $[\text{SiO}_4]$ 结合而成为铝硅酸盐。上面两种情况,铝离子的配位数分别是 4 和 6。

(5) O^{2-} 可以在硅氧或铝氧骨架中,也可以 OH^- 的形式存在于骨架之外。硅酸盐晶体结构中还常出现一些附加的负离子如 F^- 、 Cl^- 、 OH^- 、 O^{2-} 等等,它们在结构中一般占据空隙位置。

除了有机碳化合物之外,数量最多的化合物是硅酸盐,《硅酸盐结构化学》一书的作者德国的 F·利鲍(Friedrich Licban)说:“硅酸盐在化学和结构方面的千变万化使我惊异,它们的结构美和内部排列的和谐使我着迷。我希望……把硅酸盐的这种魅力传递给读者。”

二、硅酸盐熔体

硅酸盐熔体结构有很大的实际意义,因为硅酸盐熔体与玻璃、水泥、陶瓷等生产过程有甚为密切的关系。

熔体的结构既不同于气体的完全无序结构,也不同于晶体的完全有序结构,其结构介于气体和晶体之间,与玻璃体相似,为近程有序远程无序结构。

一般地说,金属离子比硅离子大,化合价比硅低,因而 $\text{R}-\text{O}$ 键(R 表示金属原子)比 $\text{Si}-\text{O}$ 键弱,硅对氧离子的吸引力比金属离子强,所以 $[\text{SiO}_4]$ 较易形成。当溶体中氧硅比为 4:1 时,它们就形成独立的硅氧四面体,当氧硅比小于 4 时,则出现氧为二个硅离子共有的“二聚体” $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、“三聚体” $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ ……近来根据核磁共振光谱研究,证实了硅酸盐熔体中有许多聚合程度不等的负离子团平衡共存。就是说,硅酸盐熔体倾向于形成相当大的(但大小不一的)、形状不规则的、短程有序的离子聚集体。

当熔体中有 Al 离子存在时, Al 不能独立形成硅酸盐类型的网络,但能置换 Si 。被 Al 置换后的熔体结构与置换前的相比, Al 离子并不明显地改变熔体的结构。

在硅酸盐熔体中引入 K_2O 、 Na_2O 会导致 $[\text{SiO}_4]$ 四面体聚集体中桥氧的断裂,这是因为 $\text{K}-\text{O}$ 、 $\text{Na}-\text{O}$ 的键强比 $\text{Si}-\text{O}$ 的键强弱得多,因而氧离子容易被 Si 离子从 K 、 Na 处吸引走。当部分桥氧断裂后,熔体中负离子团变小、粘度降低、结晶倾向增加。

硅酸盐熔体的具体结构和熔体的粘度等性质决定于熔体的化学组成和温度。

三、硅酸盐玻璃体

固体状的玻璃体是“被冻结了的熔体”,是热力学不稳定物质。对玻璃体,目前还没有严密一致的结论将其本质论述清楚。一般认为玻璃体由熔体而来,是一种具有固体外观的“过冷液体”,对溶体结构有一定的继承性,不具有规则的远程有序结构。只有析晶特别困难的熔体才能获得玻璃体。