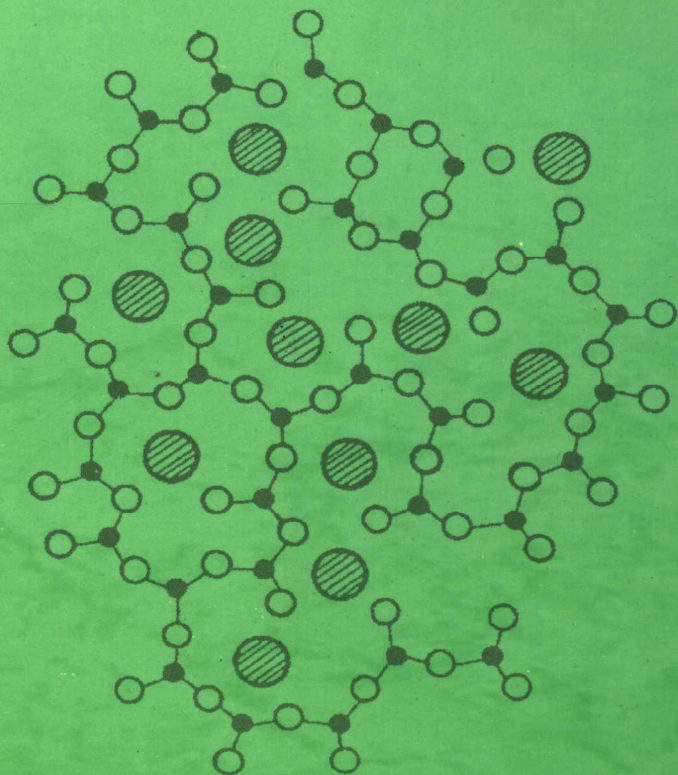


无机非金属材料学

主 编 赵淑金
副主编 王 涛



哈尔滨地图出版社

无机非金属材料学

WUJI FEIJINSHU CAILIAOXUE

主 编 赵淑金
副主编 王 涛

哈尔滨地图出版社
·哈尔滨·

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料学/赵淑金主编. —哈尔滨: 哈尔滨
地图出版社, 2006. 4

ISBN 7-80717-290-8

I. 无… II. 赵… III. 无机材料: 非金属材料—
材料科学 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 028250 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮编: 150086)

哈尔滨庆大印刷厂印刷

开本: 787 mm × 1 092 mm 1/16 印张: 18.125 字数: 464 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月第 1 次印刷

印数: 1~500 定价: 38.00 元

前 言

《无机非金属材料学》是依据无机非金属材料工程专业规范、培养方案而编写的。本书不但阐述了无机非金属材料与金属材料、高分子材料在制备工艺、组成、性能以及结构分析的共性和复合原理,还重点介绍了无机非金属材料类中各种玻璃、陶瓷、胶凝材料等的共性原理和规律、结构和性能。采用按品种和单元工艺两种形式阐述共性,论述各个品种。

本书涵盖面广,取材丰富,形式新颖,以创新设计为主线,兼顾前瞻性与导向性,注意知识的外延性。所叙述的内容从基本相关知识到材料设计方法,力求每个章节既完整独立,又与其它章节相互构成无机非金属材料科学与工程的整体框架,构成无机非金属材料专业基础理论课程与众多专业课程的桥梁。

本教材主编作者 1982 年毕业于华东化工学院无机材料科学与工程专业,有在相关设计院从事工程设计经历,有在玻璃厂和耐火材料厂技术改造和新产品研发经历,还有多年来的教学和科研经历,可以说积累了丰富的理论和工程实践知识。本教材始编于 2002 年,经过两年的试用及经过多次修改并不断完善成这本《无机非金属材料学》。

在编辑过程中,参考了大量的有关文献资料,这些资料及其作者也是编者大学毕业后在多年工作中的良师益友,所获得的经验和知识可以说大部分取之于这些参考文献,这里向所有文献资料的作者表示感谢,所参考的主要文献列于书末,对限于篇幅而没有列入的文献作者表示歉意,并恳请谅解。

本教材由赵淑金担任主编,编写第一章、第二章、第四章、第五章(第三节、第四节、第五节)、第六章(第一节、第三节、第四节、第五节)、第七章(第二节、第三节)。王涛担任副主编,编写第三章,第五章第一节、第二节,第六章第二节,第七章第一节。

本教材在编写过程中,得到过众多位师长、同学、好友的鼓励和帮助指导,在此向他们表示诚挚的谢意。该教材得到了黑龙江省自然科学基金(E0213)、黑龙江省教育厅科学研究项目(10541212)、佳木斯大学科研项目(03060)的资助。

本教材须述内容范围繁杂,加之本人编写水平有限,敬请读者批评指正。

编 者

2006 年 3 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 无机非金属材料的定义和分类	1
第二节 无机非金属材料的发展状况	3
第三节 无机非金属材料学的研究范围	4
第二章 无机非金属材料科学基础	7
第一节 无机材料的结构层次分析	7
第二节 无机材料结构理论	8
第三节 无机材料的相组成与晶界分析	12
第三章 无机材料工程基础	18
第一节 无机材料成形工程基础	18
第二节 无机材料的传质工程	22
第三节 粉体工程基础	24
第四章 玻璃材料	34
第一节 普通玻璃材料概论	34
第二节 玻璃结构理论	36
第三节 玻璃态物质形成理论	41
第四节 几种特殊制备玻璃方法及原理	54
第五节 玻璃成分设计原理	59
第六节 熔融法制备氧化物玻璃的工艺原理简介	64
第七节 典型特种玻璃工艺原理	72
第八节 微晶玻璃成分设计	79
第九节 新型与特种玻璃材料	84
第十节 玻璃材料性质与组成结构的关系	94
第五章 陶瓷材料	118
第一节 陶瓷概述	118
第二节 陶瓷坯料制备原理	123
第三节 普通陶瓷坯体制备	142
第四节 陶瓷的烧成	158
第五节 新型陶瓷材料	166
第六章 无机胶凝材料	173
第一节 概述	173
第二节 气硬性胶凝材料——石膏	175
第三节 石灰	185
第四节 水玻璃和镁质胶凝材料	190
第五节 水泥	197

第七章 耐火材料..... 250

 第一节 耐火材料概论..... 250

 第二节 耐火材料制备工艺原理..... 267

 第三节 几种典型耐火材料概述..... 274

参考文献..... 283

第一章 绪 论

能源、信息、材料是文明的三大支柱。而能源问题的解决和信息社会的飞速发展都是以材料的突破为前提的。材料与我们的生活密切相关,是人类社会生活中不可缺少的物质基础,它们在现代电子、航空航天等尖端科学中应用广泛。人类使用和制造材料有着悠久的历史,制造出的第一种材料是陶瓷。

从材料的发展史来看,最初的石器材料仅是对自然界天然物质作简单的打磨加工,陶器才是人类通过加工技术以一定的工艺制造非天然物质材料的起点。自陶瓷至青铜、铁器材料,还只是加工、冶炼技术和工艺的改进。发展到现代的高分子材料、特种陶瓷和复合材料等时,人类开始从加工改造天然物质材料走向以人工化合物为原料的合成材料。20 世纪末主要的新材料,包括塑料、合成橡胶、化纤等各种高分子材料,特种陶瓷、特种玻璃、特种水泥、光导纤维、碳纤维、硼纤维等硅酸盐和无机功能新材料,记忆合金、非晶态金属、晶须、超导材料、超塑性金属、超弹性合金等新型金属材料,以及纤维增强、弥散粒子、叠层复合等新型复合材料。还有被称为第四代、第五代材料的超微粒子、超晶薄膜、超纯材料等“极限材料”和“分子设计”材料等。

第一节 无机非金属材料的定义和分类

一、无机非金属材料的定义和特点

无机非金属材料是指除有机高分子材料、金属材料以外的所有材料,主要有陶器、瓷器、砖、瓦、玻璃、搪瓷、胶凝材料(水泥、石灰、石膏等)、混凝土、耐火材料和天然矿物材料等传统材料以及氧化物陶瓷、非氧化物陶瓷、复合陶瓷、微晶玻璃、光纤玻璃纤维增强混凝土等新型材料。

一般来说,无机非金属材料在化学组成上与金属材料的化学组成相比,主要的不同是氧化物和硅酸盐,其次是碳酸盐、硫酸盐和非氧化物。与金属材料 and 有机高分子材料相比,无机非金属材料有下列特点:比金属的晶体结构复杂;没有自由电子;具有比金属键和纯共价键稳定的离子键和混合键;结晶化合物的熔点比许多金属和有机高分子高;硬度高,抗化学腐蚀能力强;绝大多数是绝缘体,高温导电能力比金属低;光学性能优良;制成薄膜时大多是透明的;一般比金属的导热性低。

总的来说,无机非金属材料有许多优良的性能,如耐高温、硬度高、抗腐蚀,以及有介电、压电、光学、电磁性能以及功能转换功能等。但无机非金属材料尚存在某些缺点,如其大多数抗拉强度低、韧性差,有待于进一步改善。而将其与金属材料、高分子材料合成无机非金属复合材料是一个重要的改善途径。

二、无机非金属材料的分类

(一)按化学组成分类

1. 硅酸盐类无机材料

以硅酸盐、铝酸盐、铝硅酸盐及硅氧、部分铝氧为主要化学成分的无机材料,称为硅酸盐类

无机材料,主要有:普通陶瓷、各种耐火材料、日用玻璃及制品(包括光学玻璃)、无机保温材料、硅酸盐水泥熟料及制品、铸石材料、普通磨料、工业废渣、燃料灰渣、部分单晶材料及无机复合材料等。硅酸盐材料是发展历史悠久、使用面广的一大类无机材料,所以常称为传统无机材料。

2. 非硅酸盐类无机材料

除硅酸盐材料以外的无机非金属材料,是随着近代科学技术发展和需要而研制成的性能要求高、生产控制严、品种繁多、使用面广的无机材料,总称为非硅酸盐类无机材料,也称为新型无机材料。可大致分为五类:

(1)单质材料 如石墨、金刚石、多晶硅、无定形硅等。

(2)单晶材料 如单晶硅、单晶锗、水晶、蓝宝石、白云母等。

(3)结构材料 如氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷和非硅酸盐高温材料等。

(4)功能材料 如电介质陶瓷、压电陶瓷、铁电陶瓷、生物陶瓷、快离子导体、变阻陶瓷及敏感陶瓷、超导材料、航空航天材料、功能玻璃材料、功能薄膜材料等。

(5)其它非硅酸盐无机材料 如特种胶凝材料、无机涂料、无机薄膜材料、部分无机复合材料等。

(二)按生产工艺及结构分类

1. 熔融型无机材料

由一种或多种原料按化学配方制成混合料,使之全部熔融成高温熔体并快速冷却得到的制品,称为熔融型无机材料。又因冷却制度和热处理情况不同有三类不同显微结构的材料。

(1)玻璃材料 高温熔体快速冷却凝固由无数无定形非晶态物质构成的材料,称为玻璃材料。

(2)微晶玻璃材料 混合料引入晶核剂中熔制成的高温熔体,经快速冷却成玻璃后,再在一定温度下进行热处理使之结晶获得细小晶体组成的结晶质材料。

(3)熔融结晶材料 高温熔体在冷却过程中于某温度下保温一定时间,使之全部结晶并长大成较大晶体所构成的制品,称为熔融结晶材料。其中成型熔融结晶材料也称熔铸结晶材料,不成型熔融结晶材料称为熔融结晶材料。

2. 烧结型无机材料

根据制品的化学组成配方和粒度配比要求,用一种或多种原料的颗粒和粉体制成混合料,经拌和,有时还要成型和干燥,在一定温度下煅烧后烧结成块体,再经冷却而获得的制品,称为烧结型无机材料。根据烧结工艺和显微结构特点分为三类:

(1)固液相烧结材料 高温烧结时物料部分熔融,冷却时凝结成玻璃相使制品达到烧结的材料,称为固液相烧结无机材料,它分为成型烧结和分体烧结两类。

(2)固相烧结材料 在高温煅烧过程中不出现或基本上不产生液相,主要靠物料颗粒间固相反应、互扩散、再结晶等作用达到烧结的制品,称为固相烧结无机材料。

(3)热压烧结材料 在高温煅烧过程的同时施加一定压力烧结而成的制品,称为热压烧结无机材料。

3. 胶凝型无机材料

以自身凝聚力或粘结剂凝结力,在常温或一定温度下凝聚而成的材料,称为胶凝型无机材料。它主要有:常温条件下在大气环境中硬化的气硬性胶凝材料;在水中或潮湿的环境中硬化的水硬性材料;在较低温度下硬化的热硬性材料三大类。

4. 复合型无机材料

有两种或两种以上不同性质,甚至不同类型材料结合为一体而形成的材料,称为复合型材料。主要有三种类型。

(1)无机/无机复合材料:在一种无机材料中引入另一种无机材料成分构成的无机复合材料。

(2)无机/金属复合材料:以无机材料为主引入金属材料成分构成的无机基金属复合材料。或金属/无机复合材料:以金属材料为主引入无机材料成分构成的金属基无机复合材料。

(3)无机/有机复合材料:由无机材料和高分子材料构成的无机高分子复合材料。

(三)按产业类型分类

按产业类型分为陶瓷材料、玻璃材料、耐火材料、胶凝材料、复合材料、铸石材料、研磨材料、单晶材料以及混凝土材料等。在每大类中,又依据主要化学成分、主晶相、显微结构及特殊性能等分为若干类。

1. 陶瓷材料

陶瓷材料根据显微结构特征、性能及用途可分为普通陶瓷和特种陶瓷两大类。普通陶瓷又根据生产工艺、显微结构进一步分为土器、粗陶器、精陶器、炆器和瓷器。瓷器中又有软质瓷、硬质瓷之分。在陶瓷坯体上还常常覆盖一层玻璃质的釉,其中特种陶瓷又有结构陶瓷和功能陶瓷之分。

2. 耐火材料

耐火材料依据制品的化学及相组成分为八大类:硅质耐火材料、铝硅质耐火材料、铝质耐火材料、铝碳质耐火材料、铝锆质耐火材料、铝铬质耐火材料、含碳耐火材料、特种耐火材料。生产工艺可分为四大类:烧结型耐火制品、不烧结型耐火制品、熔铸型耐火制品、再结合型耐火制品。

3. 玻璃材料

根据显微结构特征分为两类:玻璃及其制品和微晶玻璃。

前者根据主要化学组成有多个系列,后者也有多个化学组成系列和性能类型。

4. 水泥材料

水泥材料属于胶凝材料的一大类,分为硅酸盐水泥和非硅酸盐水泥。

第二节 无机非金属材料的发展状况

一、无机非金属材料产业地位

具有几千年历史的无机非金属材料,一直是人们日常生活的必需品。玻璃、陶瓷、水泥等制品在建筑和日常生活中是基本的物质材料。随着高新技术的引入,新材料和新产品不断涌现,新型无机材料的研究和应用,使无机非金属材料从建筑及日常生活领域发展到冶金、化工、交通、能源、窑炉、建筑、机械设备、电工电子、食品、光学、医药、照明、新闻、情报技术以及尖端科技领域。无机非金属材料已成为各种结构、信息及功能材料的主要来源,如耐高温、抗腐蚀、耐磨损的氧化铝(Al_2O_3)、氮化硅(Si_3N_4)、碳化硅(SiC)、氧化锆(ZrO_2)增韧陶瓷,大量用于切削刀具的金属陶瓷,将电信息转换为光信息的铌酸锂和改性的锆钛酸铅压电陶瓷,耐久性优良的高性能水泥基材料等。无机非金属材料和高分子材料、金属材料一起构成工程材料的三大

支柱。现在,不论在工业部门、日用品行业,还是在国防工业等领域的许多方面,没有无机非金属材料都是难于想像的。这些材料无论在品质上,还是在数量上都是在不断提高的,国际范围内在这一领域的空前繁荣以及人们在材料开发和工艺方面越来越多的投入也证明了这一点。无机非金属材料的原料资源丰富,成本低廉。大多数无机非金属材料是用硅酸盐原料制作的,我国硅酸盐原料(高岭土、粘土、砂等)储量丰富。再加上有丰富的石灰石、石膏,这些条件对生产和制作无机非金属材料是最重要的。无机非金属材料应用的日益扩大不仅与原材料储量有关,而且与生产能耗有关。另外,无机非金属材料还能在很多场合替代金属材料或有机高分子材料,且这种替代是非常必要的,能使材料的利用更加合理。

二、无机非金属材料学科发展

我国的无机非金属材料的学科体系建设,同无机非金属材料工业的技术进步息息相关。建国以后,为适应当时经济建设的需要,由于硅酸盐工业的需要,各高校和科研部门也相应建立了硅酸盐专业或硅酸盐研究。20世纪50~80年代,我国硅酸盐工业飞速发展,推动了我国硅酸盐学科体系向纵深发展,80年代后,各高校中的硅酸盐专业相继向无机非金属材料专业过渡。随着将材料科学理论和研究方法引入到无机非金属材料研究领域以来,在无机非金属材料工业蓬勃发展的同时,无机非金属材料的科学研究也从水泥、陶瓷、搪瓷、玻璃、耐火材料等传统硅酸盐材料,相继扩展到研究制备各种氧化物陶瓷、非氧化物陶瓷等以及微晶玻璃、生物玻璃、光导玻璃等许多具有特殊性能的新型材料。近20年来,我国无机非金属材料学科体系建设已经比较完善。

展望未来,传统无机非金属材料还会得到不断的发展,新型无机非金属材料将主要用于信息、能源、交通、生物医学和国防建设领域,它们以特定的性能要求使无机非金属材料集成化、复合化、智能化。无机非金属材料的研究向低维材料和复合化发展,其功能器件也向小型化、集成化发展,因而无机非金属功能材料的应用趋向薄膜化。研究低维材料的结构、性质和制备工艺将是无机非金属材料学科发展的重点,无机非金属材料学科需要各学科的交叉、渗透,不断丰富其理论体系。

第三节 无机非金属材料学的研究范围

一、无机非金属材料学的定义

无机非金属材料学是随着无机非金属材料的发展而形成的一门多学科相互交叉的新型科学。是无机非金属材料科学理论的核心和精髓,作为无机非金属材料专业的主干课程,它从属于材料科学,是材料学的一个重要分支。它从材料科学、材料工艺和技术的角度出发,将材料科学与工程方面的相关理论和工程方面有关无机材料研究的理论基础集中起来,加以分析、综合和提高。主要研究无机非金属材料的成分与制备原理、结构、性能、使用效能以及它们之间的关系。它相对于无机非金属材料工艺学的区别在于,将重点讨论制备原理,而不是工艺过程。

二、无机非金属材料学的研究范围

主要研究下述五个方面的问题:

(一)无机材料的制备原理

粉末、单晶和薄膜的制备,水热法、溶胶—凝胶法、微波法等制作技术,都是常见的无机材

料学研究的内容。玻璃、陶瓷等无机材料制备方法较为独特,因此,相关的熔体聚合物网络理论、固相反应和烧结以及在无机材料制备中涉及到的相关能带理论、缺陷化学理论等都是无机材料学研究的重要内容之一。一般无机非金属材料学将注意力集中在复杂的多元(多组分)系统的凝聚态相图,这些多元系统往往与无机材料物理化学过程有直接的关系,并且相变还和传统的熔制及烧结过程有关,即与无机非金属材料及其制备过程有关,所以无机材料制备原理研究常见的工作,往往是通过相关相图的分析先确定配方,再用水热法或固相反应法制备,然后对制取的样品用 XRD 作结构分析,并进行表征。

(二)无机材料的键性与结构层次特点

无机材料的键性与材料的结构和性质有关。缺陷化学和能带理论以及体视学、分形几何学、形态学等都是研究无机材料成键本质和材料结构的理论基础。无机非金属材料结构研究所涉及的层次,应包括下述四个方面的问题:

1. 晶体结构

无机非金属材料中主要是研究非分子型的材料。该层次涉及到纳米尺度以下的问题。

2. 亚微观结构

这个层次是针对多晶陶瓷材料亚微观结构中晶粒粒度大小、分布和形状,晶粒间的晶界以及晶体中的位错等问题。该层次是与研究在几纳米至几十纳米的纳米陶瓷材料有关,以及零点几微米至几十微米的精细陶瓷或先进陶瓷甚至 100 μm 以上的传统陶瓷的尺度范围来讨论。

3. 纳米尺度结构

这个层次应该是真正的纳米材料结构,具有处于纳米尺度范围之内的特征长度,跨越这些特征长度将导致新的物理效应出现,从而具备了纳米材料的特征。

4. 非晶态结构

非晶态结构是对理想晶体结构的一种偏离。非晶态是物质的一种聚集状态,其重要性(结晶)固态、液态和气态相同。无机材料的相变或化学反应、晶体的生长、凝聚、熔融、外延等都是首先从表面上开始的。缺陷化学是无机非金属材料学中最核心的内容之一。

(三)无机非金属材料的结构与性能表征

在无机非金属材料学科体系中,有专门研究材料结构的课程:显微结构分析;有专门探讨物理性能的课程:无机材料物理性能。以上两课程较系统地介绍了采用多种表征手段来进行无机非金属材料的结构与性能研究。

而在无机非金属材料学研究内容中,则将上述两个课程中,涉及中子衍射在非化学计量化合物以及玻璃态物质的组成和结构分析,同材料的制备工艺过程中得到了广泛应用。微区分析在缺陷的研究中起到了重要的作用。光谱分析用来判断在材料制备过程液态表面活性剂对固体颗粒分散相的吸附情况等。无机非金属材料学特别重视包括上述种子衍射在内的各种衍射方法和显微技术,例如 SEM, TEM, AFM 等。几乎所有晶体结构都是用 X 射线衍射测定的。特别着重阐述与材料显微结构形成机理相关的晶粒生长动力学的研究结果。

(四)无机非金属材料反应特性与物理性能

无机非金属材料学研究无机非金属材料的物理性能、组成和结构的关系。包括力学、声学、光学、热学、电学、磁学等性质,不但取决于材料的组成和结构;还与无机非金属材料反应特性有关,所以无机非金属材料学也同时研究了关于固相反应、多相催化和化学组装等问题。此外,还延伸到材料科学与生命科学交叉领域,很多无机非金属材料表现出一种所谓的边缘性

质,使无机非金属材料学成为一个交叉学科。延伸研究光电子信息材料、生物医学材料、新能源材料领域。

(五)无机非金属材料的设计

无机非金属材料学严格地说,是无机非金属材料专业基础的核心课程,它将基础理论、工艺原理、制备技术、性能研究、结构分析以及材料设计都在一条主线上进行有机结合,关于材料的应用方面的研究,目前议论最多的是为某种应用目的而制造的材料,也即材料设计问题。显然,设计新材料如果有理论基础指导的研究,依据应用要求对材料进行组成和结构设计,然后再采用合适的制备工艺,是发展新材料的最佳途径。例如,增韧陶瓷的设计目的是为改善陶瓷的力学性能,梯度功能材料的设计是为了改善材料的电学性质。

第二章 无机非金属材料科学基础

第一节 无机材料的结构层次分析

一、结构层次与定性分析

无机材料的不同特性和性能取决于材料的内部因素(化学组成和结构)及外部因素(加工工艺)。而无机材料的结构存在状态相对于金属材料来说比较复杂,不但有晶体结构形式,还有非晶体结构、孔结构以及它们的不同形式的组合或复合。而从尺寸角度来划分无机材料的结构一般有四个结构层次:宏观结构、显微结构、亚微观结构、微观结构四个层次,其结构组元不相同,所以定性分析和定量分析观察仪器和分析方法也不完全相同。

1. 宏观结构

指用肉眼或放大镜就可以观察研究的结构范围。其组成单元是尺寸在 $100\ \mu\text{m}$ 以上的相、大晶粒及颗粒集团甚至是复合材料的组成材料。结构包括材料中如大颗粒、大空隙、裂纹、断面结构、外观缺陷以及它们的组合和复合方式、各组成材料的分布方式和数量等。

2. 显微结构

指在各种光学显微镜下才能观察到的结构范围。结构组元是尺寸在 $0.2\sim 100\ \mu\text{m}$ 的各个相、微晶集团。结构则是在这个尺寸范围内物相的种类、颗粒形状、大小、取向、分布及其相互间的关系。

3. 亚微观结构

是介于显微结构与亚微观结构之间的一种结构状态。指在各种电子显微镜下分辨的结构范围。结构组元是微晶粒、胶团等粒子。结构是在 $0.01\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 尺寸范围内的单个粒子的形状、大小和分布,如液相分离体、沉积、凝胶结构、界面形貌晶体构造的位错缺陷等。

4. 微观结构

是材料研究最小的结构范围,尺寸范围在 $0.01\ \mu\text{m}$ 以下,在高分辨电子显微镜下所能分辨的结构范围,结构组元是原子、分子、离子或原子团等质点。结构则是这些质点的聚集状态、排列方式,如晶格点阵、原子结构、空穴、氧离子空位、结晶物质的单胞、硅氧四面体格架等。

以上四个结构层次中的微观结构和亚微观结构也称为原子级或分子级结构,或将微观结构和亚微观结构都归纳到显微结构中。

描述结构的常用术语区别如下:“构造”是用来描述构成材料的组成矿物在空间分布排列关系的,具有相对普遍宏观性。“织构”则指组成矿物在空间作定向排列,从而是物质具有某些特种性能的一类特殊的显微结构,具有相对宏观特殊性,“织构”是矿物晶体颗粒自身的各项结构特征,具有相对局部特殊性,“形貌”指组成相的形状、大小和分布状态。

二、无机材料显微结构定量分析概述

研究材料必须首先研究化学组成和显微结构特征及其演变过程对材料物理、化学性质及使用效果的影响。同样对无机材料制品进行微观结构分析,根据体视学原理,用各种分析仪器

对粉体结构参数和制品结构参数进行分析研究。其中对组成相颗粒的形状、大小、含量的分形定量分析就是分析研究粉体结构参数,也是微观结构定量分析的第一个主要内容;然后进行分析研究制品的结构参数,即不但进行物相鉴定之外,还要分析各相颗粒的形态、大小、取向、分布、相对含量及它们的接合情况。

第二节 无机材料结构理论

无机材料结构主要有晶体结构和非晶体结构,并且非晶体结构占大多数。

一、无机材料的晶体结构

(一)晶态无机材料结构特点概述

固体无机非金属材料的基本状态是结晶态,结晶态是热力学稳定状态,结晶态固体称为晶体,其内部质点(离子、原子、原子集团)在三维空间周期排列或者说是晶格阵点规则排列。对应于每一个晶体构造,都可以从几何的角度抽象出一个相应的空间格子。整个空间格子可以看作是平行六面体在三维空间平行而毫无间隙地堆叠而成。单位平行六面体是晶体结构在三维空间的最小重复单位。如果考虑它的形状,单位平行六面体有 7 种类型,分属于 7 大晶系;若同时将节点的分布考虑在内,单位平行六面体有 14 种形式,称为 14 种布拉维空间格子。但从化学角度讲,空间格子的结点不再是集合点,而是具体的质点,如某种离子、原子或原子团。能充分反映这种整个晶体构造特征的最小构造单位,称为晶胞,其形状大小由晶胞参数来表征,与响应的晶格参数完全一致。在每个化合物中,晶体都有自身特征点距离、面距离、角、对称性的空间格子和晶胞。不同的晶体具有不同的性质,例如,水泥熟料中的 β - Ca_2SiO_4 和 γ - Ca_2SiO_4 ,虽然化学组成相同,但因晶体结构不同,而呈现出不同的水化性能,在室温下,前者具有水化性,而后者则呈惰性。

无机非金属材料中大多数化合物的格子被粗略认为是离子格子,在这样的格子里,格子位置分别由阴离子和阳离子占据着。理想离子晶体是很少的,如只有在几个碱卤化物中才出现。按规律,阳离子为屏蔽其正力场在其周围形成由阴离子组成的配位多面体。配位数取决于阳、阴离子的半径比。在重要的氧化物配位多面体种类中,最常见的是四面体和六面体;配位数少时,表现出真正阴离子特征,所以也称为阴离子络合物,属于此类阴离子络合物的首先是 $[\text{SiO}_4]$,其次是 $[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$, $[\text{PO}_4]$ 等。

食盐(NaCl)是典型的离子晶体,其格子是以配位数 $[\text{SiO}_4][\text{NaCl}_6]$ 和 $[\text{ClNa}_6]$ 出现的。(无机非金属材料学)阴离子络合物(如硅酸盐)格子与此不同,由于更紧密的结合,表现出明显的封闭结构,配位多面体在格子内相互连接(岛状结构除外)。配位格子的稳定性因连接形式各异,共顶连接最稳定,共棱连接次之,共面连接最不稳定。这符合高电荷阳离子且低配位数的阴离子络合物(鲍林第三规则),如 $[\text{SiO}_4]$ 的情况,当化合物以共棱形式连接时,导致形成非稳定相(纤维 SiO_2)。 $[\text{AlO}_4]$ 以共顶连接也能形成稳定结构。在六面体和更高配位时,共棱连接可能不影响稳定性,如 $[\text{AlO}_6]$ 和 $[\text{TiO}_6]$ 多面体结构。当然,随着共棱的数目提高而稳定度下降,在 $[\text{TiO}_6]$ 多面体结构上的下降顺序如下:金红石→板钛矿→锐钛矿。

1. 简单晶体结构概述

由元素本身构成的晶体结构,也成原子级结构。由于不同的原子结构不同,所以元素本身所构成的晶体结构、元素基态的电子结构也不同,但是最常见的机构具有立方和六角密堆结

构,有部分元素具有多重结构,一般元素结构都被看作是亚结构,许多化合物的结构是建立在某种元素的原子排列所构成的密堆结构基础上的,例如氧元素,可以作为一种基本亚结构,其它元素可以被认为是在密堆球之间的空间上,如 FeO , MnO , CoO 等具有立方结构或变体。

在无机非金属材料中虽然很少有同种元素组成在一起的情况,但每种元素所构成的结构特征将对由其组合而成的材料结构有很大的影响。所以,原子水平上的晶体结构是理解材料宏观物理性质的重要基础。由于组成大多数无机材料的主体是许多大小不一的晶粒,而大多数晶粒的晶体结构是基于面心立方或六角密堆晶格的一类占据特定间隙位置的离子共同组成,也就是说,无机材料的晶粒结构大多是由一种以上元素紧密堆积而成。所以面心立方 FCC 和六角密堆 HCP 是两种常见的简单晶格类型,其中较大半径的离子,一般是阴离子如 O^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 一般形成密堆结构,较小的离子则占据间隙位置;但是如果存在较大原子序数的阳离子时,阳离子可能比阴离子的半径为大,则其晶体结构可看作是阳离子密堆而阴离子处于间隙位置如氟化物结构;而当阴阳离子的大小相近时,会一起形成密堆晶格结构如钙钛矿型结构。

由碱金属元素和卤族元素化合物组成的晶体是典型的离子晶体。同样,由第 II 族元素和第 VI 族元素化合物也可看作是离子晶体。由于离子键化合物中的阴离子比阳离子体积大,形成固体晶体材料时,阴离子所构成的某种亚结构决定材料的性质。一般的阴离子按立方和六方堆积的方式进行,阳离子则占据由阴离子堆积所形成的立方体和正八面体及正四面体间隙的中心,形成配位多面体。

2. $[\text{SiO}_4]$ 四面体的连接原则

在无机非金属材料中,硅酸盐晶体结构尤其复杂,但有一个共同的特点,即均具有 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,并均遵循由此导出的硅酸盐结构定律。如果硅离子周围有足够的氧离子,则可充分满足形成独立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的屏蔽条件;不然的话,则必须有两个或两个以上的四面体共有一个氧原子(桥键氧原子);以何种方式相互连接取决于 Si 和 O 的比例,相应地形成除单位以外的双聚体、三聚体和多聚体等所谓的高分子硅酸盐结构。因为在硅酸盐四面体中,硅离子是一种高电价低配位数的阳离子,所以,硅氧四面体晶体虽然种类繁多,但是,根据结构中硅氧四面体的连接方式可分为岛状、组群状、链状、层状和架状五种。值得注意的是,尽管这些连接方式构成种类繁多的硅酸盐结构,但这并没有改变硅酸盐多面体结构的基本特性。

(二)离子晶体结构的基本原理概述

实际上,离子晶体结构的基本原理精髓是鲍林(Pauling)规则。依次估计可能形成化合物的离子结构。

1. Pauling 第 1 规则(配位数规则):

离子晶体中的每个阳离子配位数取决于阴、阳离子的半径之比。例如,当 FCC 和 HCP 点阵的所有原子相互接触时,能填入四面体和八面体的最大原子分别是密堆原子半径的 0.225 和 0.414 倍,大于或等于该特征尺寸的阳离子可组成稳定的离子晶体。

2. Pauling 第 2 规则(电中性规则):

基本配位多面体在三维空间的排布应保持局部的电中性,一个阳—阴离子的键强度定义为离子的价数被其配位数数目相除的值。

3. Pauling 第 3 规则:

在配位结构中,两个阴离子多面体以共棱或共面的方式存在时,结构稳定性下降。尤其相对于电价高而配位数小的阳离子这种效应更显著。所以在较稳定的硅氧四面体中,只有共角

方式相连。一般以共角相连接时两个多面体中心的最大间距为 1。

(三)影响晶体结构的主要因素

元素周期表中的大多数元素都可作为无机非金属材料的组成元素。但由于各元素的原子结构不同,所以离子的尺寸、配位数、极化性、电场强度和结合能相互差别很大,导致所形成的材料的物理化学性质都不相同,其构成材料的基本组成单元也多样化。

原子或离子结合成化合物结构时,由于离子极化,半径发生变化而形成配位多面体。其配位数的大小取决于阴阳离子的比值,与金属化合物相比,无机非金属化合物并不被限定在一定的配位关系上,其晶体构造也较为复杂。

无机非金属材料常见的键型是离子键、共价键、分子键。元素的电负性反映出键的性质,其差值可用来估计化合物中离子键所占的比例。电负性相差较大的元素的原子结合时,即成离子键,而电负性相差较小的元素的原子结合时则形成共价键。无机非金属材料的电负性相差很大,几乎覆盖了整个电负性区域,即从最小的 0.7 到最大的 4。金属键不存在于无机非金属材料中,纯粹单一的键型不多,而多以混合键型存在。

Si O 的混合键特点是在 Si 和 O 之间没有像离子晶格那样存在电子浓度为零的区域,必然有一部分共价键存在。混合键的存在是氧化物、卤化物和氟化物在玻璃状态下比重较小的条件,同时,带有一定键合角的多方向的共价键会影响这些材料的脆性和非弹性。其它非氧化物如碳化物、氮化物、硼化物等,大多数同样具有混合的极化和非极化键型,有时混有金属键—非极化键型。例如,从元素的电负性计算得,碳化物的离子键占 5%~25%,氮化物的离子键占 20%~40%。

键的比例对键能有影响。共价键和离子键具有相对高的能量,金属键的能量却较低。无机化合物的极化—非极化混合键的键能也比较大,一般为 $100\sim 500\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。从原子观点看,键的类型和能量对材料的性质,如弹性、塑性、脆性、力学强度和热稳定性影响较大。离子晶体和共价键材料一般熔点高、堆积密度大,硬度高,脆性大,透明度高,导电性低。

无机非金属材料结构中,在内外力的影响下,电荷强的阳离子的电场作用,使阴离子产生或多或少的极化、变形现象,这导致电子轨道变形,使其共价键部分增加。离子的这种变形从微观上将使离子间距缩短,降低配位数,改变晶体结构,从宏观上对材料性质产生显著作用,首先是影响材料的弹性、强度、硬度、颜色等。

一般而言,晶体格子的实际结构取决于形成条件和阳离子、阴离子(或阴离子基团)的大小比例。在无机非金属材料中占主导地位的氧化物化合物,其氧离子的体积通常比阳离子大得多,纯氧化物和氧化物化合物的天然离子晶体因此被认为是氧离子的堆积,在堆积的空腔内填充阳离子。氧离子堆积密度、堆积空隙的种类和分布(主要是四面体和六面体空隙),阳离子层叠和堆积方式确定了结晶元素、氧化物或氧化物化合物构成的结构类型。

最主要的格子类型有单质结构、AX 型结构、 AX_2 型结构、 A_2X_3 型结构、 ABO_3 型结构和 AB_2X_4 型结构,并分别以相应的典型的天然矿物为代表。

二、无机材料的非晶体结构理论

(一)非晶态概述

对于许多固体、气体、众多的聚合物包括各种生物大分子的原子水平的显微结构和宏观性能之间有着非常确定的线性关系,具有直线周期性。而液体和玻璃却不具备这种关系,其具有非周期性结构,在能量方面或空间方面不具备高信息含量的强信号,许多对称性信息失去了,所以建立在单元晶胞组成的原子群基础上的理论模型就失去了精确性。

非晶态是一类具有特有外形的固体。构成非晶态固体的原子、离子或分子不是规则排列的。一般把半导体硫属化合物玻璃、非晶元素半导体、金属玻璃等新的非晶质材料叫做非晶态。

非晶态包括:玻璃体和高聚体(橡胶、沥青等)。

1. 离子性无机玻璃(氧化物、氟化物),其典型材料制品有石英玻璃、板玻璃、氟化物玻璃。

2. 凝胶,其典型材料有二氧化硅、硅铝(吸附剂,催化剂载体)。

3. 非晶态半导体包括硫属化合物玻璃、非晶态元素半导体,其典型材料制品为静电复印 Se 膜、电视摄像管光电导膜、太阳能电池 a-Si 膜、静电复印感光 a-Si 膜。

4. 无定形碳,玻璃碳,碳黑,碳膜。

5. 金属玻璃,软磁合金,高强度合金。

原子不规则排列的状态可用 X 射线衍射鉴别。以上所列的非晶态的 X 射线衍射图上没有晶体那样的尖锐衍射峰,相对于晶体来说,玻璃体、非晶体和无定形体的结构都是具有远程无序的特征。严格意义上的概念是非晶体包括玻璃体和高聚体。在各种无机非金属材料中,一般都是含有一定数量的玻璃相,而所谓的玻璃体就是具有玻璃转化现象的非晶体。

总之,非晶态物质主要包括玻璃、无定形沉淀、无定形固体、无定形粉末、脱水凝胶。其中,用熔融硅酸盐过冷而制成的无机玻璃是无机非金属材料中的重要一类。而且在各种无机非金属材料中一般都含有一定数量的玻璃相,玻璃体由于组成复杂、黏度大,研究其结构较晶体结构更为困难。描述玻璃熔体的结构主要有聚合物理论,也即近程有序、远程无序。最典型的玻璃结构理论——无规则网络理论,将在玻璃材料中详细介绍。

(二)无机熔体聚合物理论

硅酸盐熔体中最基本的离子是硅、氧和碱土或碱金属离子,由于硅离子电荷高,半径小,所以有很强的形成硅氧四面体的能力。 $\text{Si}-\text{O}$ 间电负性差值 $\Delta X = 1.7$,所以 $\text{Si}-\text{O}$ 键既有离子键又有共价键成分, Si 原子位于 4 个 SP^3 杂化轨道构成的四面体中心。当 Si 与 O 结合时,可与氧原子形成 SP_3 , SP_2 , SP 三种杂化轨道,从而形成 σ 键,同时氧原子已充满的 P 轨道可以作为施主与 Si 原子全空着的 d 轨道形成 $\text{d}_{\parallel}-\text{p}_{\parallel}$ 键,使 $\text{Si}-\text{O}$ 键增强和距离缩短,这样的键合方式,使得 $\text{Si}-\text{O}$ 键具有高键能、方向性和低配位等特点。而熔体中的 $\text{R}-\text{O}$ 键的键型则是以离子键为主。当硅酸盐熔体中引入碱金属或碱土金属氧化物时,由于 $\text{R}-\text{O}$ 键的键强比 $\text{Si}-\text{O}$ 键的键强弱很多, Si-4 能把 $\text{R}-\text{O}$ 键上的氧离子吸引到自己周围,在熔体中与两个 Si-4 相连的氧称为桥氧,与一个 Si-4 相连的氧称为非桥氧。这样就使得 $\text{R}-\text{O}$ 键的键强、键长、键角都发生变动。在熔融二氧化硅中,当 Si/O 比为 $1/2$ 时,硅氧四面体连接成架状, R_2O 的加入,使 Si/O 减小至 $1/4$ 时,硅氧四面体连接方式可由架状变为层状、链状,直到桥氧全部断裂而形成岛状。

聚合物理论认为玻璃的熔制机理可以看作是聚合物的形成过程,它分为三个阶段:初期是石英颗粒分化;中期是缩聚并伴随变形;后期是在一定温度下的聚合与解聚达到平衡。产物中有低聚物、高聚物、三维碎片及其吸附物和游离碱。最后得到的熔体是不同聚合程度的各种聚合体的混合物。聚合体的种类、大小和数量随熔体的组成和温度而变化。

(三)无机材料体视学理论概要

体视学理论概要是通过获得的材料二维截面或材料平面投影的数据,外推出材料在三维空间的信息,从而得到的结构参数都具有统计性,精度取决于测量次数。它是所有自动图像分析仪研究的理论基础,自动图像分析仪可以将二维图像上测得的二维结构参数,通过体视学