

上海普通高校“九五”重点教材

# 无机非金属材料学

上海市教育委员会 组编  
王培铭 主编

同济大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

无机非金属材料学/王培铭主编. - 上海:同济大学出版社, 1999.1

ISBN 7-5608-2038-7

I. 无… II. 王… III. 工程材料:无机材料-高等学校-教材 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 35201 号

责任编辑 解明芳

封面设计 陈益平

上海普通高校“九五”重点教材

**无机非金属材料学**

上海市教育委员会 组编

王培铭 主编

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号 邮编 200092)

新华书店上海发行所发行

同济大学印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:24.75 字数:630 千字

1999 年 1 月第 1 版 1999 年 1 月第 1 次印刷

印数:1—3000 定价:32.00 元(平) 40.00 元(精)

ISBN7-5608-2038-7/TU·316

## 前 言

《无机非金属材料学》是根据 1997 年上海市教育委员会“关于普通高等学校‘九五’重点教材建设要求”编写的,它是一本高等学校材料专业的教学用书。

无机非金属材料、高分子材料、金属材料是材料的三大支柱。无机非金属材料的原料资源丰富,成本低廉;它的生产过程能耗低,产品应用范围广;它能在许多场合替代金属或有机高分子材料,使材料的利用更加合理和经济。时至今日,不论在工业部门、日用品行业,还是在文化生活等方面,没有无机非金属材料简直是难以想象的。这些材料无论在品质上,还是在数量上都在不断提高。国际范围内在这方面的的发展也出现了空前繁荣的景象,人们在材料开发和工艺革新方面的投入越来越多。

无机非金属材料种类很多,本教材基于编者的多年教学经验,并参考国内外较新同类教材,选择国内外用量最大、发展最快的材料,如天然矿物材料、玻璃、陶瓷、耐火材料、胶凝材料(水泥、石灰、石膏等)、混凝土、无机非金属材料基复合材料等作为编写内容。本教材不仅系统地论述了这些材料的特性、功能,还特别介绍了这些材料在品种和工艺方面的最新发展。对每一种材料来说,不但介绍了其组成、结构和性能之间的关系而且介绍了如何通过工艺调整这种关系的方法。本教材编写过程中注意到以下三个方面:

1. 强调材料性能和使用效能的重要性和必要性,对工艺过程不作详细论述;
2. 强调材料组成、工艺、结构、性能和效能之间的关系;
3. 强调无机非金属材料的科学基础知识,并将其共性作为一章加以讨论。这不仅可避免各种材料的同一概念重复论述,而且可使本书具有系统性,有利于读者对无机非金属材料有一个系统的概念,讲授时可根据需要选择。

本教材统一采用国际单位制计量单位。

本教材由同济大学材料科学与工程学院的四位教师编写,王培铭教授主编,并编写第一、二、三章及第九章第一、三、五节,吴知方副教授编写第四章及第九章第二节,周萁副教授编写第五、六章及第九章第四节,计亦奇副教授编写第七、八章。本教材由南京化工大学杨南如教授(博士生导师)主审。

本教材在编写和出版过程中,得到上海市教育委员会和同济大学的大力支持,上海交通大学徐祖耀院士和华东理工大学程继健教授对本书大纲的编写提出了宝贵的意见,谨对此表示衷心的感谢!

编者

1998 年 12 月于上海

# 目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 材料及无机非金属材料定义与分类	(1)
一、材料的定义与分类	(1)
二、无机非金属材料定义和特点	(2)
第二节 无机非金属材料在人类社会中的地位和研究内容	(3)
一、无机非金属材料在人类社会中的地位	(3)
二、无机非金属材料的研究内容	(3)
第二章 无机非金属材料科学基础	(5)
第一节 材料结构的层次及研究方法	(5)
一、材料的结构及其层次	(5)
二、材料结构的研究方法	(6)
第二节 原子级结构	(8)
第三节 晶体结构	(11)
一、晶体	(11)
二、离子晶体	(13)
三、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的连接原则	(14)
四、典型的晶体结构类型	(14)
五、实际晶体和晶格缺陷	(18)
六、晶界和相界	(21)
第四节 非晶体结构	(23)
一、定义	(23)
二、玻璃结构	(24)
第五节 相与相图	(26)
一、多相结构	(26)
二、再结晶	(26)
三、孔与孔结构	(27)
四、相图	(28)
第六节 力学性能	(29)
一、弹性	(30)
二、脆性	(31)
三、塑性	(34)
四、韧性	(35)
五、力学强度	(36)
六、高温力学行为	(42)

第七节 热性能 .....	(49)
一、比热容 .....	(49)
二、热膨胀 .....	(49)
三、热传递 .....	(51)
第八节 传质 .....	(54)
一、扩散 .....	(54)
二、渗透 .....	(57)
三、透气 .....	(58)
第九节 电磁性能 .....	(59)
一、电性能 .....	(59)
二、磁性能 .....	(61)
第三章 天然矿物材料 .....	(63)
第一节 概述 .....	(63)
一、天然矿物材料的定义 .....	(63)
二、天然矿物材料的分类 .....	(63)
三、天然矿物材料的命名 .....	(64)
第二节 岩石的形成 .....	(65)
一、火成岩 .....	(65)
二、沉积岩 .....	(66)
三、变质岩 .....	(66)
第三节 天然矿物材料的特征及物理性能 .....	(67)
一、化学特征 .....	(67)
二、结构特征 .....	(68)
三、物理性能 .....	(71)
第四节 工程用天然矿物材料 .....	(75)
一、碳材料 .....	(76)
二、SiO <sub>2</sub> 材料 .....	(76)
三、单矿物硅酸盐材料 .....	(77)
四、多矿物硅酸盐材料 .....	(78)
五、碳酸盐材料 .....	(79)
第五节 天然矿物材料的应用前景和技术要求 .....	(79)
一、应用前景 .....	(79)
二、技术要求 .....	(80)
第四章 玻璃 .....	(83)
第一节 概述 .....	(83)
一、物质的玻璃态 .....	(83)
二、玻璃的分类 .....	(85)
三、玻璃的结构 .....	(86)
第二节 玻璃的制作原理 .....	(96)

一、玻璃的形成条件	(96)
二、氧化物玻璃的生成	(100)
三、玻璃的形成方法	(105)
四、传统的熔体冷却法制备玻璃的工艺	(107)
<b>第三节 熔体与玻璃体的相变</b>	(112)
一、玻璃的核化	(112)
二、玻璃的分相	(114)
三、玻璃的析晶	(118)
<b>第四节 玻璃的物理性质</b>	(119)
一、力学性质	(119)
二、粘度	(124)
三、密度	(128)
四、热学性质	(129)
五、电磁学性质	(130)
六、光学性质	(136)
<b>第五节 玻璃的化学稳定性</b>	(141)
一、玻璃的侵蚀机理	(141)
二、影响玻璃化学稳定性的主要因素	(143)
<b>第六节 玻璃的着色与脱色</b>	(144)
一、玻璃的颜色	(144)
二、玻璃的着色方式	(144)
三、玻璃的脱色	(148)
<b>第七节 新型玻璃材料及发展方向</b>	(150)
一、微晶玻璃	(150)
二、光导纤维玻璃	(153)
三、激光玻璃	(156)
四、光色玻璃	(158)
五、半导体玻璃	(159)
六、超声延迟线玻璃	(162)
七、非线性光学玻璃	(163)
八、生物玻璃	(166)
九、玻璃材料的发展	(169)
<b>第五章 陶瓷</b>	(171)
<b>第一节 概述</b>	(171)
一、陶瓷的定义和分类	(171)
二、我国陶瓷工业发展概况	(174)
三、陶瓷工业在现代化建设中的作用	(174)
<b>第二节 陶瓷的制作原理</b>	(175)
一、原料与坯料制备	(175)

二、成型 .....	(177)
三、坯体干燥 .....	(179)
四、陶瓷的烧成 .....	(180)
五、施釉 .....	(184)
<b>第三节 陶瓷的基本特性</b> .....	(192)
一、热性能 .....	(192)
二、机械性能 .....	(194)
三、电性能 .....	(197)
四、磁性能 .....	(199)
五、光学性能 .....	(200)
六、化学性质 .....	(201)
<b>第四节 普通陶瓷</b> .....	(203)
一、陶器 .....	(204)
二、炆器 .....	(208)
三、瓷器 .....	(209)
<b>第五节 特种陶瓷</b> .....	(213)
一、氧化物陶瓷 .....	(213)
二、非氧化物陶瓷 .....	(221)
三、功能陶瓷 .....	(229)
<b>第六章 耐火材料</b> .....	(241)
<b>第一节 概述</b> .....	(241)
一、耐火材料的涵义及应具备的性质 .....	(241)
二、耐火材料的分类 .....	(241)
<b>第二节 耐火材料的制作原理</b> .....	(241)
一、烧结耐火材料 .....	(242)
二、熔铸耐火材料 .....	(243)
三、不定形耐火材料 .....	(243)
<b>第三节 耐火材料的性质</b> .....	(244)
一、化学组成和矿物组成 .....	(244)
二、耐火度 .....	(245)
三、荷重软化温度 .....	(246)
四、高温体积稳定性 .....	(248)
五、热震稳定性 .....	(248)
六、抗蚀性 .....	(249)
<b>第四节 耐火材料的种类和特性</b> .....	(249)
一、硅酸铝质耐火材料 .....	(249)
二、硅质耐火材料 .....	(252)
三、镁质耐火材料 .....	(257)
四、轻质耐火材料 .....	(258)

五、电熔莫来石质耐火材料 .....	(261)
六、电熔锆刚玉质耐火材料 .....	(262)
七、电熔高铝质耐火材料 .....	(264)
八、熔融石英耐火材料 .....	(265)
九、耐火混凝土 .....	(265)
十、耐火可塑料 .....	(268)
<b>第七章 胶凝材料</b> .....	(269)
<b>第一节 概述</b> .....	(269)
一、胶凝材料的定义与分类 .....	(269)
二、胶凝材料发展史 .....	(269)
<b>第二节 胶凝材料的制作原理</b> .....	(270)
一、石灰 .....	(271)
二、石膏 .....	(274)
三、硅酸盐水泥 .....	(276)
<b>第三节 胶凝材料的性能</b> .....	(292)
一、胶凝材料的水化硬化 .....	(292)
二、胶凝材料的性能 .....	(301)
<b>第四节 其他品种胶凝材料</b> .....	(307)
一、混合硅酸盐水泥 .....	(307)
二、特性水泥 .....	(315)
三、镁质胶凝材料 .....	(323)
四、水玻璃 .....	(324)
<b>第八章 混凝土</b> .....	(326)
<b>第一节 概述</b> .....	(326)
一、混凝土的定义 .....	(326)
二、混凝土的特点 .....	(326)
三、混凝土的分类 .....	(327)
四、混凝土及其技术的发展 .....	(327)
<b>第二节 混凝土的制作原理</b> .....	(327)
一、普通混凝土 .....	(327)
二、硅酸盐混凝土 .....	(338)
<b>第三节 混凝土的性能</b> .....	(340)
一、新拌混凝土的性能 .....	(340)
二、硬化混凝土的性能 .....	(343)
<b>第四节 其他品种混凝土</b> .....	(355)
一、轻混凝土 .....	(355)
二、高强混凝土 .....	(359)
三、流态混凝土 .....	(359)
四、收缩补偿混凝土 .....	(359)



五、聚合物混凝土 .....	(360)
六、纤维增强混凝土 .....	(361)
七、耐热混凝土 .....	(361)
八、耐酸混凝土 .....	(361)
九、防辐射混凝土 .....	(362)
十、装饰混凝土 .....	(362)
十一、碾压混凝土 .....	(362)
十二、高性能混凝土 .....	(363)
<b>第九章 纤维材料和复合材料</b> .....	<b>(364)</b>
<b>第一节 概述</b> .....	<b>(364)</b>
<b>第二节 无机纤维材料</b> .....	<b>(365)</b>
一、概念与分类 .....	(365)
二、纤维的特性 .....	(366)
三、纤维的种类和性能 .....	(366)
<b>第三节 纤维增强复合材料</b> .....	<b>(371)</b>
一、纤维增强复合材料及其复合规律 .....	(371)
二、纤维增强复合材料的种类 .....	(372)
<b>第四节 粒子增强复合材料</b> .....	<b>(376)</b>
一、粒子增强复合材料的混合规律 .....	(376)
二、粒子增强复合材料的种类 .....	(377)
<b>第五节 面层复合材料</b> .....	<b>(380)</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>(382)</b>

# 第一章 绪 论

## 第一节 材料及无机非金属材料定义与分类

### 一、材料的定义与分类

材料(materials)一般是指可以用来制造有用的构件、器件或其他物品的物质。实际上,这个概念可以适用于大多数金属材料、有机高分子材料、天然矿物材料,但对无机非金属材料来说却不尽然。大部分的无机非金属材料虽然用天然矿物或人造原材料通过物质变化过程制成,但它并不是作为原材料来进一步生产其他产品,而是直接作为最终产品加以利用,如耐火材料、建筑陶瓷、精细陶瓷、工艺陶瓷、氧化物陶瓷以及玻璃制品等,这些材料不再需要改变形状或进行机械、化学加工,便可直接投入使用。其中作为半成品的玻璃(如玻璃纤维、玻璃管、玻璃棒、釉)按上述定义是和天然石料和混凝土集料一样的。另外,各种天然矿物材料既可作为材料,也可作为原料使用,如钙质岩石既可作为建筑用石子或砌筑石材,也是制作石灰和水泥的原料;硅质岩石可作为混凝土骨料、筑路和砌墙材料,同时也是制作玻璃、陶瓷和耐火材料的原料。考虑到这些,材料应定义为将原料通过物理或化学方法加工制成的金属、无机非金属、有机高分子和复合材料等固体物质,它们一方面作为构件、器件或物品的原材料或半成品,如金属、硬质材、有机高分子、木材、人造纤维、天然石材和某些玻璃等,另一方面可以在单级工艺过程中同时制成最终产品,如陶瓷和玻璃制品。有些材料除应具有一定的性能和功能外,它们还必须符合结构上的要求。

根据化学组成和显微结构特点,材料可分为金属材料(metal materials)、无机非金属材料(inorganic non-metallic materials)、有机高分子材料(polymeric materials)和复合材料(composite materials 或 composites),复合材料是由前三者相互构成的,如图 1-1 所示。根据性能特征,材料可分为结构材料(structure materials)和功能材料(function materials),前者以力学性能为主,后者以物理、化学特性为主。根据用途,材料可分为建筑材料(building materials)、航空材料(aviation materials)、电子材料(electronic materials)和半导体材料(semiconductor materials)等等。

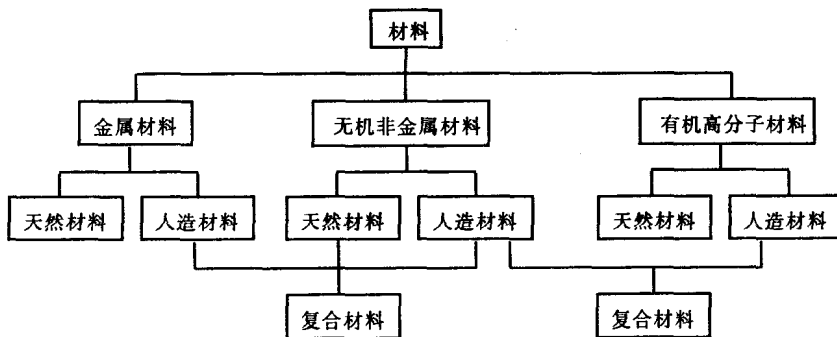


图 1-1 材料的分类

## 二、无机非金属材料的定义和特点

无机非金属材料几乎包括了除金属材料、高分子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、石灰和石膏等)、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、MDF水泥、纤维增强混凝土等新型材料。图 1-2 表示了无机非金属材料及其与其他材料组成的复合材料的分类。其中,有些复合材料已不属于无机非金属材料,而构成独立的一大类。

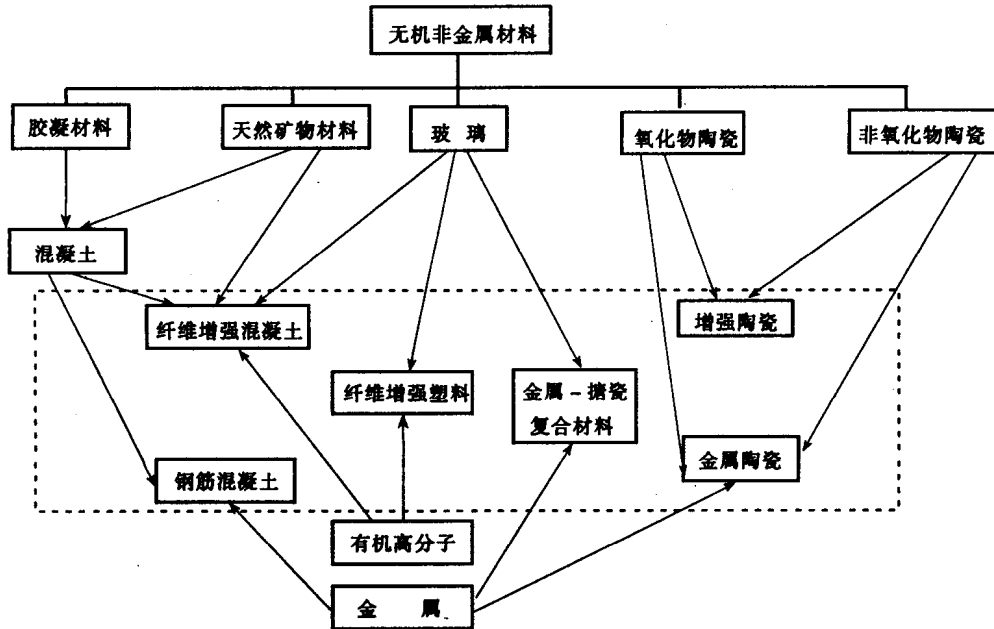


图 1-2 无机非金属材料及其与金属材料 and 有机高分子材料构成的复合材料(虚框内为复合材料)

一般来说,无机非金属材料在化学组成上与金属材料 and 有机高分子材料明显不同,无机非金属材料的化学组分主要是氧化物和硅酸盐,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(金属的自由电子密度高);
- 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;
- 在大多数情况下观察不到变形。

总起来说,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、电磁性能及其功能转换特性等等。但无机非金属材料尚存在某些缺点,如大多抗拉强度低、韧性差等,有待于进一步改善。而将其与金属材料、有机高分子材料合成无机

非金属基复合材料是一个重要的改性途径。

## 第二节 无机非金属材料在人类社会中的地位和研究内容

### 一、无机非金属材料在人类社会中的地位

近年来,随着将材料科学理论和研究方法引入无机非金属材料研究领域以来,大大地促进了无机非金属材料科学的发展。从使用天然原料发展到使用专门生产的化工原料;除水泥、陶瓷、搪瓷、玻璃、耐火材料等传统硅酸盐材料外,还出现了氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷、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;其应用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( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、碳化硅( $\text{SiC}$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )增韧陶瓷,大量用作切削刀具的金属陶瓷,将电信息转变为光信息的铈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。时至今日,不论在工业部门、日用品行业还是人文生活等许多方面,没有无机非金属材料是难以想象的。这些材料无论在品质上,还是在数量上都在不断提高,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)储量充足,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范围的日益扩大不仅与原材料储量有关,而且与生产能耗有关。从表 1-1 中的数据可以看出生产无机非金属材料消耗的能量比其他材料低得多。

表 1-1 不同材料的生产能耗

材料种类	钢	铝	塑料	工业玻璃	工业陶瓷	水泥
生产能耗( $10^4\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	3~5	10~15	6	0.6~1	1.5~2.5	0.4

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和经济。

### 二、无机非金属材料的研究内容

无机非金属材料的研究内容,同任何材料一样,应包括材料的组成(结构)、合成(工艺流程)、性质(性能)和效能及其之间的相互关系。这几方面的内容可用一个四面体来表示,如图 1-3 所示。材料的性质决定于材料的组成和结构,而这些又取决于合成与制造工艺;但性质好的材料,在实际使用条件下不一定符合要求,所以除上述三项之外,又加入了“效能”这一项,统称为材料科学的四要素。所谓效能(使用效能或效果)是指材料在使用条件下的表现,包括环境影响、受力状态、材料特征曲线,乃至寿命估计等。因此,材料科学就是有关材

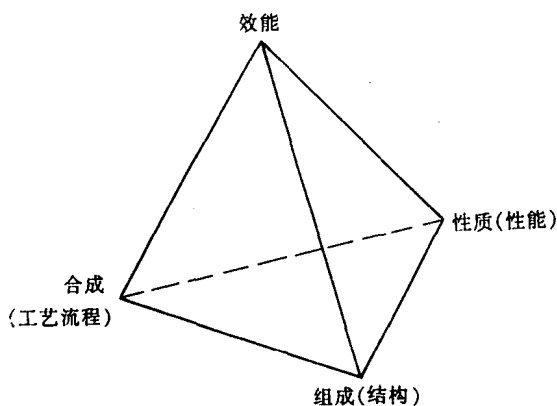


图 1-3 材料科学四要素关系示意图

料的组成、结构与工艺流程对于材料性能与用途的影响规律的知识与运用。随着新材料的发展和对传统材料的要求日益提高,无机非金属材料的制备技术或工艺流程的开发显得格外重要,如高温超导材料不解决成材与稳定性问题,便无法应用于强电方面;陶瓷材料的优越性虽很突出,如果不通过合理工艺流程提高韧性、降低成本,也不会有社会竞争能力;高性能混凝土是水泥与水泥基材料走可持续性发展道路的基础,如果不解决韧性问题,就会影响其发展的生命力,如果不解决超细粉磨的工艺与设备,就达不到大幅度节能的预期效果。对传统材料来说也是一样,

只有不断提高质量和劳动生产率,降低成本,才会有竞争能力。这些都有赖于无机非金属材料科学技术的不断深入研究与开发。

应当注意的是,无机非金属材料虽已形成自己的学科体系,但应逐步纳入材料科学与工程轨道,这是因为无机非金属材料与金属材料 and 有机高分子材料有许多相似或相同之处,不同类型材料可以相互借鉴,促进发展。如马氏体相变,本是金属学家提出来的,但在氧化物陶瓷材料中被用作提高韧性的有效手段之一;在材料制备中利用金属有机化合物在一定条件下的水解和聚合,形成了制备高纯纳米级氧化物微粒的溶胶-凝胶法,成为制备无机薄膜材料和改善陶瓷脆性的有效途径。此外,将不同类型材料统一考虑将有利于复合材料的发展。复合材料往往是不同类型材料的复合,如果对所有材料没有一个全面的了解,对材料在复合过程中界面结构与性能的变化不加以研究,发展复合材料就没有基础。因此,加强对其他材料的了解,对复合材料的发展无疑有很大的推动作用。

## 第二章 无机非金属材料科学基础

尽管无机非金属材料品种繁多,但它们之间仍具有较多的共性。通过这些共性可以看出,无机非金属材料与金属材料、有机高分子材料在主要性能上有着严格的区别。本章主要讨论无机非金属材料的共性,后面各章分述各种无机非金属材料的特征。

### 第一节 材料结构的层次及研究方法

#### 一、材料的结构及其层次

无机非金属材料所有性能都是其内部因素在一定外界因素作用下的综合反映。材料的内部因素一般来说包括物质的组成和结构。所谓结构是指材料系统内各组成单元之间的相互联系和相互作用方式。无机非金属材料的结构从存在形式来讲,无非是晶体结构、非晶体结构、孔结构及它们不同形式且错综复杂的组合或复合;而从尺寸上来讲,又分为微观结构、亚微观结构、显微结构和宏观结构等四个不同的层次。观察各个层次所用的结构组成单元均不相同。

结构层次大体上是按观察用具或设备的分辨能力范围来划分的,如宏观结构与显微结构的划分以人眼的分辨率为界,显微结构和亚显微结构的划分以光学显微镜的分辨率为界,亚显微结构和微观结构的分界相当于普通扫描电子显微镜的分辨率。层次结构的尺寸范围列于表 2-1。

微观结构是指高分辨电子显微镜所能分辨的结构范围,结构组成单元主要是原子、分子、离子或原子团等质点。所谓微观结构就是这些质点在相互作用力下的聚集状态、排列形式(也称为原子级结构或分子级结构),如结晶物质的单胞、晶格特征,硅酸盐中 Si—O 四面体所组成的格架、空穴、氧离子配位等。

亚微观结构是指在普通电子显微镜(透射电子显微镜和扫描电子显微镜)所能分辨的结构范围,结构组成单元是微晶粒、胶粒等粒子。这里的结构主要是单个粒子的形状、大小和分布,如晶体的构造缺陷、界面结构、C-S-H 凝胶粒子的形貌等。

显微结构是指在光学显微镜下分辨出的结构范围,结构组成单元是该尺度范围的各个相,结构是在这个尺寸范围内物相的种类、数量、颗粒的形貌及其相互之间的关系,如陶瓷和水泥熟料中各种晶体粒子的聚集方式、分布及其相结合的状况等。

宏观结构是指用人眼(有时借助放大镜)可分辨的结构范围,结构组成单元是相、颗粒,甚至是复合材料的组成材料,结构包括材料中的大孔隙、裂纹、不同材料的组合与复合方式(或形式)、各组成材料的分布等,如岩石层理与斑纹、混凝土中的砂石、纤维增强材料中纤维的多少与纤维的分布方向等。材料的宏观结构是影响材料性质的重要因素。材料的宏观结构不同,即使组成与微观结构相同,材料的性质与用途也不同,如玻璃与泡沫玻璃、密实的灰砂硅酸盐砖与灰砂加气混凝土,它们的许多性质及用途有很大的不同。材料的宏观结构相同或相似,则即使材料的组成或微观结构不同,材料也具有某些相同或相似的性质与用途,

如泡沫玻璃、泡沫塑料、加气混凝土等。

表 2-1 材料结构层次的划分及所用观察设备

物体尺寸	结构层次	观测设备	研究对象	举 例
100 $\mu\text{m}$ 以上	宏观结构 (大结构)	肉眼 放大镜 实体显微镜	大晶粒 颗粒集团	断面结构 外观缺陷 裂纹、空洞
100 ~ 10 $\mu\text{m}$	显微结构	偏光显微镜 反光显微镜 相衬显微镜 干涉显微镜	晶粒 多相集团	物相或颗粒聚集方式、形状、分布及物相的光学性质
10 ~ 0.2 $\mu\text{m}$			微晶集团	物相或颗粒形状、大小、取向、分布和结构； 物相的部分光学性质：消光、干涉色、延性、多色性等
0.2 ~ 0.01 $\mu\text{m}$	亚显微结构 (细观结构)	暗场显微镜 超视显微镜 干涉相衬显微镜 透射电子显微镜 扫描电子显微镜	微晶 胶团	液相分离体, 沉积, 凝胶结构； 界面形貌； 晶体构造的位错缺陷
< 0.01 $\mu\text{m}$ ( < 10nm)	微观结构	场离子显微镜 扫描隧道显微镜 高分辨电子显微镜	晶格点阵	晶格； 原子结构

长期以来,人们对结构层次的划分、理解和认识并不一致,如有的并不是将结构分成上述四个层次,而是三个层次,即微观结构、亚微观结构(细观结构)和宏观结构或者原子级结构、显微结构和宏观结构,也有的干脆分成显微结构和宏观结构两个层次,将亚微观结构和微观结构均包含在显微结构内。仅就“显微结构”一词来说,人们的理解和认识也有差异,常将其与“构造”、“织构”、“细微结构”、“形貌”等术语混为一谈。其实,这些术语均具有特定的含义,并有所区别。

“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;“织构”则是指组成矿物在空间作定向排列,使物质具有特种性能的一类特殊的显微结构;“细微结构”是矿物晶体颗粒自身的各项结构特征;而“形貌”是指组成相的形状、大小和分布。

## 二、材料结构的研究方法

除宏观结构可直接用肉眼观察外,其他层次结构的研究手段一般借助于仪器。仪器分析按信息形式可分为图像分析法和非图像分析法;按工作原理,前者主要是显微术,后者主要是衍射法和成分谱分析,如图 2-1 所示。显微术和衍射法均基于物理方法,其工作原理是以电磁波(可见光、电子、离子和 X 射线等)轰击样品激发产生特征物理信息,这些信息包括

电磁波的透射信息、反射信息和吸收信息(图 2-2),将这些信息收集并加以分析从而确定物相组成和结构特征。基于这种物理原理的具体仪器有光学显微镜、电子显微镜、场离子显微镜、X 射线衍射仪、电子衍射仪、中子衍射仪等。

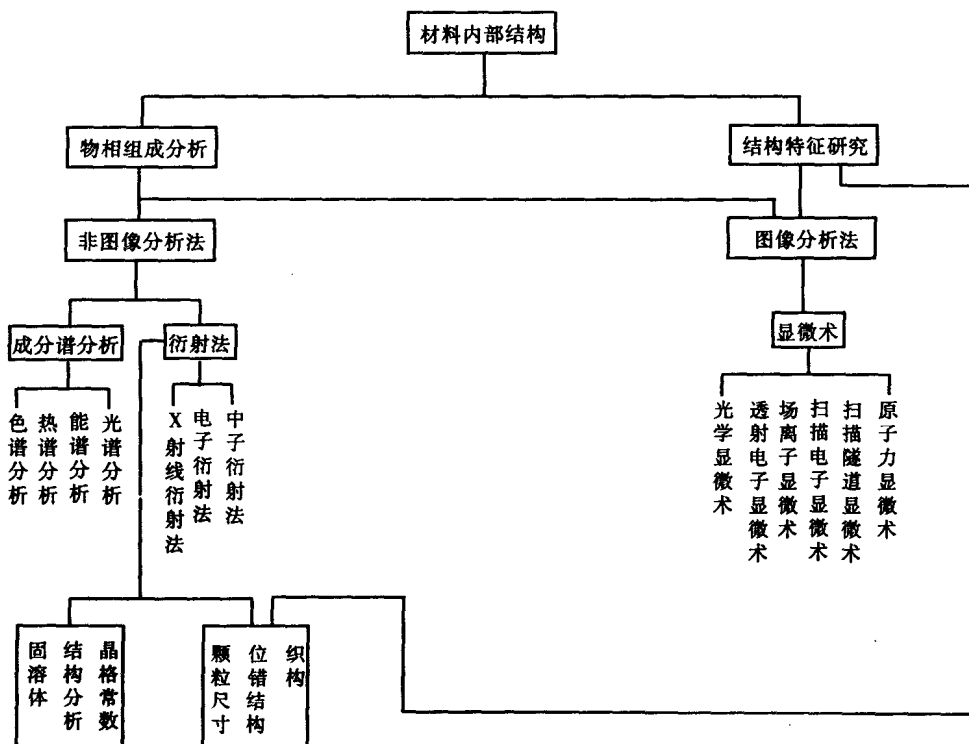


图 2-1 显微结构分析的研究方法

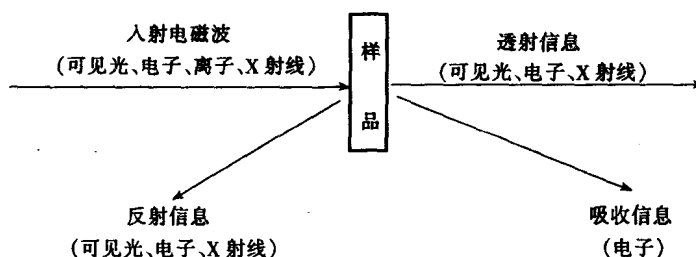


图 2-2 样品特征物理信息示意图

### (一) 图像分析法

图像分析法是无机非金属材料结构分析的重要研究手段,以显微术为主体。光学显微术是在微米尺度观察材料结构的较普及的方法,扫描电子显微术可达到亚微观结构的尺度,透射电子显微术把观察尺度推进到纳米甚至原子尺度(高分辨电子显微术可用来研究原子的排列情况)。图像分析法既可根据图像的特点及有关的性质来分析和研究固体材料的相组成,也可以形象地研究其结构特征和各项结构参数的测定。其中最有代表性的是形态学



和体视学研究。形态学是研究材料中组成相的几何形状及其变化,进一步探究它们与生产工艺及材料性能间关系的科学。体视学是研究材料中组成相的二维形貌特征,通过结构参数的测量,确定各物相三维空间的颗粒的形态和大小以及各相质量分数的科学,它需借助于辅助接口将显微镜与其他电子仪器及计算程序结合起来,构成自动的结构图像分析系统。

场离子显微术利用被检测材料做成的针尖表面原子层轮廓边缘的电场不同,借助惰性气体离子轰击荧光屏可以得到对应原子排布的投影像,也达到原子尺度的分辨率。20世纪80年代中期发展起来的扫描隧道显微镜和原子力显微镜,在材料表面的高度方向和平面方向的分辨率分别达到0.05nm和0.2nm,为材料表面的表征技术开拓了新的领域。

电子显微术还可与微区分析方法(如波谱、能谱等)相结合,定性甚至定量研究材料的化学组成及其分布情况。

## (二) 非图像分析法

如前所述,非图像分析法分为衍射法和成分谱分析,前者主要用来研究材料的结晶相及其晶格常数,后者主要测定材料的化学成分。

### 1. 衍射法

衍射法包括X射线衍射、电子衍射和中子衍射等三种分析方法。无机非金属材料的结构测定仍以X射线衍射法为主。这一技术包括德拜粉末照相,背发射和透射劳厄照相,高温、常温、低温衍射仪,四圆衍射仪等。X射线衍射分析物相较简便、快捷,适于多相体系的综合分析,也能对尺寸在微米量级的单颗晶体材料进行结构分析。由于电子与物质的相互作用比X射线强四个数量级,而且电子束又可以在电磁场作用下会聚得很细小,所以微细晶体或材料的亚微米尺度结构测定特别适于用电子衍射来完成。与X射线、电子受原子的电子云或势场散射的作用机理不同,中子受物质中原子核的散射,所以轻重原子对中子的散射能力差别比较小,中子衍射有利于测定材料中轻原子的分布。总之,这三种衍射法各有特点,应视具体情况选择。不过,目前中子衍射仪价格较高,只有少数实验室能进行中子衍射试验。

### 2. 成分谱分析

成分谱用于材料的化学成分分析。成分谱种类很多,有光谱,包括紫外光谱、红外光谱、荧光光谱、激光拉曼光谱等;色谱,包括气相色谱、液相色谱、凝胶色谱等;热谱,包括差热分析仪、热重分析仪、示差扫描量热计等;此外,还有原子吸收光谱、质谱等。上述谱分析的信息来源于整个样品,是统计性信息。与此不同的是用于表面分析的能谱和探针,前者有X射线光电子能谱、俄歇电子能谱等;后者包括电子探针、原子探针、离子探针、激光探针等。另有一类谱分析是基于材料受激发的发射谱与晶体缺陷附近的原子排列状态密切相关的原理而设计的,如核磁共振谱、电子自旋共振谱、穆斯堡尔谱、正电子湮没分析等。

## 第二节 原子级结构

构成无机非金属材料的元素大约占元素表上所有元素的75%,它几乎覆盖了所有的元素周期和元素族类。表2-2列出了无机非金属材料最重要的组成元素的离子类型及原子级数据。从中可以看出,离子的尺寸、配位数、极化性、电场强度和结合能相互之间差别很大,这使其构成的材料的基本组成单元呈现出多样化。

原子或离子结合成化合物结构时,由于离子极化,即半径发生变化而形成多种配位多面