

普通高等教育“十三五”规划教材

非金属材料及应用

Nonmetal Materials and Their Applications

吴庆定 司家勇 胡智清 主编



普通高等教育“十三五”规划教材

非金属材料及应用

Nonmetal Materials and Their Applications

主 编 吴庆定 司家勇 胡智清
副主编 赵 星 张 红 刘克非
参 编 陈 飞 周 钢 何玉琴
主 审 李国希 朱江章



机械工业出版社

非金属材料是机械、建筑、材料等学科相关专业的一门重要的技术基础课,开设本课程的目的是使学生对非金属材料的结构、性能及应用有充分的了解,从而具备初步解决在设计制造、运用与维修中涉及非金属材料有关问题的能力,掌握分析及改善非金属材料性能的途径和方法。

本书是根据普通高等教育教材建设规划和本科院校(特别是林业院校)工科专业宽口径培养方案编写的,主要由无机非金属材料、高分子材料、非金属基复合材料、非金属功能材料、有机-无机杂化材料五个部分组成,可作为机械制造及自动化、材料成形及控制工程、材料科学与工程、木材科学与工程、交通运输、汽车服务工程、土木工程等本科专业教材,也可作为机械、建筑、材料等学科的设计、科研、施工、管理与生产人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

非金属材料及应用/吴庆定,司家勇,胡智清主编. —北京:机械工业出版社,2016.5

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-111-53675-8

I. ①非… II. ①吴… ②司… ③胡… III. ①非金属材料—高等学校—教材 IV. ①TB32

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第095644号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:丁昕祯 责任编辑:丁昕祯

版式设计:霍永明 责任校对:张玉琴

封面设计:张静 责任印制:李洋

中国农业出版社印刷厂印刷

2016年7月第1版第1次印刷

184mm×260mm·13.75印张·332千字

标准书号:ISBN 978-7-111-53675-8

定价:29.80元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

服务咨询热线:010-88379833

读者购书热线:010-88379649

网络服务

机工官网:www.cmpbook.com

机工官博:weibo.com/cmp1952

教育服务网:www.cmpedu.com

金书网:www.golden-book.com

封面防伪标均为盗版

前 言

18 非金属材料是除金属材料以外的一切材料,由于资源丰富、能耗低、具有优良的电气、化学、力学等综合性能,近几十年来得到了长足发展,并在机械工程材料中占据重要地位,它的应用已遍及国民经济的各个领域。

08 非金属材料及应用是机械、建筑、材料等学科相关专业的一门重要的技术基础课,开设本课程的目的是使学生对非金属材料的结构、性能及应用有充分的了解,从而具备初步解决在设计制造、运用与维修中涉及非金属材料的相关问题的能力,掌握分析及改善非金属材料性能的途径和方法。为了适应普通本科院校工科专业宽口径培养要求,早在 2005 年已将《非金属材料及应用》列为中南林业科技大学规划教材着手进行编写。本书可作为机械制造及自动化、材料成形及控制工程、材料科学与工程、木材科学与工程、交通运输、汽车服务工程、土木工程等本科专业教材,同时可作为机械、建筑、材料等学科的设计、科研、施工、管理与生产人员的参考书。

全书由绪论、无机非金属材料、高分子材料、非金属基复合材料、非金属功能材料、有机-无机杂化材料六部分组成,由中南林业科技大学吴庆定、司家勇和衡阳财经工业职业技术学院胡智清主编,具体编写分工如下:吴庆定(1、4.2、4.3、5.3.8)、司家勇(2.1~2.2、6.3.1~6.3.4)、胡智清(2.3、5.3.1~5.3.4)、常德市科学技术局赵星(3.3、5.3.5、6.3.5)、中南林业科技大学张红(3.1~3.2、4.1)、刘克非(5.1、5.2、5.3.9)、周钢(6.1~6.2)、陈飞(4.4、5.3.6~5.3.7)、何玉琴(3.4)。全书由中南林业科技大学吴庆定统稿,由湖南大学化学化工学院李国希教授、中南林业科技大学朱江章博士主审。

09 本书的编写吸收了包括书末参考文献作者在内的众多学者的研究与编著成果,本书的出版得到了湖南中泰特种装备有限责任公司的鼎力资助,在此深表谢意。另外,由于搜集的资料与编者水平有限,书中难免存在错误,恳请广大读者批评指正。

编 者

目 录

前言	
第1章 绪论	1
1.1 材料的概念与分类	1
1.2 非金属材料的种类与应用概述	1
1.3 本课程的特点与学习方法	2
第2章 无机非金属材料	3
2.1 无机非金属材料的概念与特点	3
2.1.1 无机非金属材料的概念	3
2.1.2 无机非金属材料的分类	3
2.1.3 无机非金属材料的特点	4
2.2 无机非金属材料地位和作用	5
2.3 常用无机非金属材料及应用	6
2.3.1 陶瓷	6
2.3.2 玻璃	24
2.3.3 石棉	28
2.3.4 水泥	30
2.3.5 气硬性胶凝材料	36
第3章 高分子材料	42
3.1 概述	42
3.2 有机高分子材料	44
3.2.1 有机高分子的基本概念	44
3.2.2 高分子的合成、结构与性能	47
3.2.3 几类典型的有机高分子材料	60
3.3 超高分子量聚乙烯纤维	76
3.3.1 特殊性能与测试	76
3.3.2 制备方法与生产流程	77
3.3.3 应用	78
3.3.4 应用市场	80
3.4 无机高分子材料	81
3.4.1 概述	81
3.4.2 无机高分子物质举例	83
第4章 非金属基复合材料	89
4.1 概述	89
4.1.1 复合材料的发展概况	89
4.1.2 复合材料的命名和分类	90
4.1.3 复合材料的组成	91
4.1.4 复合材料的工艺	92
4.2 复合材料增强机制	92
4.2.1 颗粒增强型复合材料的增强机制	92
4.2.2 纤维增强复合材料的增强机制	93
4.3 复合材料的性能特征	94
4.3.1 材料性能的可设计性	94
4.3.2 材料与元件的统一性	94
4.3.3 力学性能特点	94
4.3.4 物理及化学性能特点	95
4.3.5 工艺性能特点	96
4.4 复合材料简介	96
4.4.1 树脂基复合材料	96
4.4.2 陶瓷基复合材料	98
4.4.3 其他类型复合材料	99
第5章 非金属功能材料	101
5.1 引言	101
5.2 建筑功能材料	103
5.2.1 建筑与建筑功能材料	103
5.2.2 建筑功能材料的分类	104
5.2.3 非木材木质植物人造板	106

5.3 功能陶瓷材料	120	6.2.2 荧光光谱法	159
5.3.1 电子陶瓷	120	6.2.3 核磁共振法	160
5.3.2 超导陶瓷	124	6.2.4 小角 X 射线散射法	160
5.3.3 磁性陶瓷	125	6.2.5 电子显微镜法	161
5.3.4 光学陶瓷	128	6.2.6 原子力显微镜法	162
5.3.5 生物陶瓷	131	6.2.7 表面分析能谱法	163
5.3.6 陶瓷分离膜	133	6.3 有机-无机杂化材料的研究进展	
5.3.7 敏感陶瓷	133	与应用	164
5.3.8 多功能木基陶瓷	136	6.3.1 有机-无机杂化结构	
5.3.9 建筑装饰陶瓷	140	材料	165
第6章 有机-无机杂化材料	144	6.3.2 有机-无机杂化光学	
6.1 有机-无机杂化材料的制备		材料	170
方法	144	6.3.3 有机-无机杂化电子	
6.1.1 溶胶-凝胶法	145	材料	174
6.1.2 插层复合法	150	6.3.4 有机-无机杂化发光	
6.1.3 电化学法	154	材料	185
6.1.4 自组装法	157	6.3.5 其他有机-无机杂化	
6.2 有机-无机杂化材料的表征	157	材料	200
6.2.1 振动光谱法	157	参考文献	211

第1章

绪 论

1.1 材料的概念与分类

材料是用来制造器件、构件和其他可供使用物质的总称，是人类文明与社会进步的物质基础与先导，是人类日常生产与生活必须的物质保障。20 世纪 70 年代人们把材料、能源、信息称为现代技术的三大支柱，其中材料又是后两者的物质基础，在一定程度上能源和信息的发展又依赖于材料的进步，因此许多国家都把材料科学作为重点发展的学科之一，使之成为新技术革命提供坚实的基础。在知识经济时代，材料技术、信息技术和生物技术是现代高科技与新经济的三大主要组成部分，而材料又往往是高技术的突破口。因此，材料的研究、开发与应用是实现经济与社会可持续发展的关键。

材料按化学组成不同可分为金属材料，如黑色金属（铸铁、碳素结构钢和合金钢）和有色金属（铝及其合金、铜及其合金等）；无机非金属材料，如传统的硅酸盐材料（水泥、玻璃、陶瓷和耐火材料）和新型陶瓷（氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷、硼化物陶瓷等）；有机非金属材料，如合成橡胶、塑料、纤维、胶粘材料及天然动植物物质材料等。按用途不同可分为结构材料和功能材料，前者是利用其物理力学性质，后者是利用光学、电学、声学、磁学、化学、物理化学及生物化学等特性完成特定功能。按状态不同可分为单晶材料、多晶材料及非晶材料等。

金属、陶瓷和高分子材料今后将是三足鼎立构成固体材料的三大支柱。为了使材料具有多种功能而发展起来的复合材料，它是将两种或两种以上不同化学性质或不同组成相的物质，以微观或宏观方式组合而成的一类新颖工程材料。它在强度、韧性和耐蚀性方面比单一的金属、陶瓷和聚合物都优越。材料的复合化已成为当今材料发展的大趋势。

1.2 非金属材料的种类与应用概述

非金属材料是除金属材料以外的一切材料，由于资源丰富，能耗低，具有优良的电气、

化学、力学等综合性能,在近几十年得到迅速发展,其中合成高分子材料和陶瓷材料尤为迅速。世界有机合成高分子材料产量每年以 14% 的速度增长,而金属材料的增长率仅为 4%,有机合成高分子材料已成为一种重要的新型工程结构材料。目前,有机合成高分子材料的体积产量已经超越钢铁。除了可代替钢铁、木材和皮革以外,目前又正在开发和研制一些具有耐高温和导电性能的有机合成材料。陶瓷是无机非金属材料的主体,其中新型陶瓷是一类极有发展前途的新型工程材料。它具有金属和有机合成高分子材料所没有的高强度、高硬度、耐腐蚀、导电、绝缘、磁性、透光、半导体以及压电、铁电、光电、电光、超导、生物相容性等特殊性能,目前已从日用、化工、建筑、装饰发展到微电子、能源、交通及航天等领域,是继金属材料、有机合成材料之后的第三大类材料,将成为取代金属和塑料的替换材料。例如新近研制的高强度陶瓷、高温陶瓷、高韧陶瓷、光学陶瓷等高性能陶瓷,可制作切削工具、高温陶瓷发动机、陶瓷热交换器以及柴油机的绝热零件等,从而大大拓宽了陶瓷的应用领域。

非金属材料范围广、种类多,并具有许多优良的独特性能,在机械工程材料中占据重要地位,它的应用遍及国民经济的各个领域。如塑料,从国防工业到民用工业、从尖端技术到一般工农业生产部门都可见到塑料制造的零部件,有的具有不可替代性。在机床与工程机械中,工程塑料用以制造手轮、手柄、齿轮、齿条和导轨;在交通运输方面,应用更为普遍,一辆汽车就有 300 ~ 400 个塑料零件,一架飞机多达 2500 个塑料零件;在化工机械方面,大量用于制造管道、容器、阀门和泵等零件;在仪器仪表工业中,工程塑料用于制造齿轮、凸轮、面板、罩壳等零件;在农用机械上用塑料代替有色合金制造管接头、小管及其他容易腐蚀的零件。

1.3 本课程的特点与学习方法

不同类型的非金属材料在原材料与生产工艺、结构及构造、性能及应用、加工及检验等方面有各自的特点,也有其共性之处。该课程涉及面很广,具有多学科知识渗透交叉的特点,学生应该具备材料学、化学、物理学、材料加工工程等多学科基础知识。针对不同专业的特点,本教材各有侧重,充分满足宽口径要求。对于材料科学与工程、木材科学与工程、材料成形及控制工程等专业学生而言,应全面掌握各类非金属材料的组成、结构、生产工艺、性能特点及工程应用,为今后从事相关研究、开发和生产打下必要的基础;对于机械制造及自动化、交通运输、汽车服务工程、土木工程等专业学生而言,学习的重点是掌握各种非金属材料的性能、适用范围、使用方法和检验规范等知识内容。

2.1 无机非金属材料的概念与特点

2.1.1 无机非金属材料的概念

无机非金属材料是 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而来的, 与金属材料和有机高分子材料并列三大材料之一。

无机非金属材料是以某些元素的氧化物、碳化物、氮化物、卤素化合物、硼化物以及硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、硼酸盐等物质组成的材料。是除金属材料和有机高分子材料以外的所有材料的统称, 工程领域往往把无机非金属材料称为陶瓷材料。

2.1.2 无机非金属材料的分类

无机非金属材料包括传统无机非金属材料 and 新型无机非金属材料两大类。

传统无机非金属材料主要是指硅酸盐材料, 硅酸盐材料是以含硅的物质为原料经加热而制成的, 如水泥、玻璃、陶瓷和耐火材料等, 在生活和生产中有着广泛的应用, 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、生活密切相关。它们产量大, 用途广。

新型无机非金属材料是指 20 世纪中期以后发展起来的, 具有特殊性能和用途的材料, 应用于高性能领域, 在组成上已不局限于硅酸盐, 还包括其他含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物、硫系化合物、硅、锗、Ⅲ-V 族及 II-VI 族化合物等, 其形态和形状也趋于多样化, 例如结构陶瓷、复合材料、功能陶瓷、半导体、新型玻璃、非晶态材料和人工晶体等。这些新材料的出现说明了无机非金属材料科学与工程学科近几十年来的重大成就, 它们的应用极大地推动了科学技术的进步, 促进了人类社会的发展。它们是现代

新技术、新兴产业和传统工业技术改造的物质基础，也是发展现代国防和生物医学所不可缺少的。

2.1.3 无机非金属材料的特点

传统无机非金属材料与现在所用的许多金属材料相比，有许多独特的优势，如耐腐蚀、耐高温，这使得很多行业的科学家都对它情有独钟。然而，它质脆、经不起热冲击，又使它的应用受到了一定的限制。为此，科学家们进行深入的研究和探索，并进行了反复的实验，随之而来的便是多种多样具有特殊性能的新型无机非金属材料的问世。

新型无机非金属材料（例如氧化铝陶瓷，又名人造刚玉）不仅耐高温、强度高，而且硬度大、耐磨损，因而被广泛用做高级耐火材料、刚玉球磨机、高压钠灯的灯管、人造骨、人造牙、人造心瓣膜、人造关节等，如图 2-1 所示。

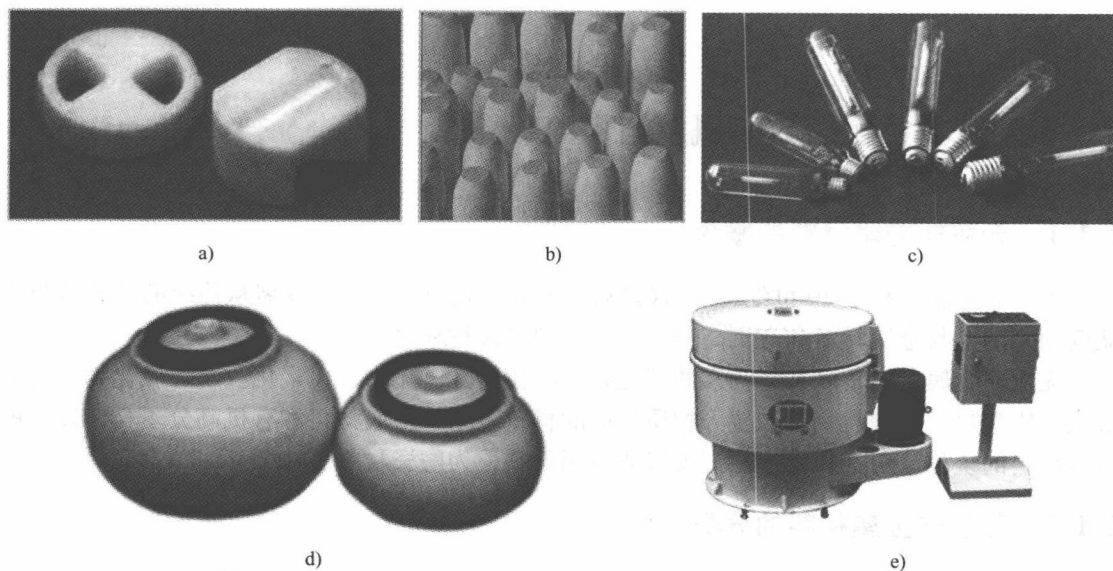


图 2-1 部分氧化铝陶瓷及其制品

- a) 氧化铝陶瓷阀门芯 b) 氧化铝陶瓷坩埚 c) 高压钠灯
d) 氧化铝陶瓷球磨罐 e) 星式氧化铝陶瓷球磨机

一些新型无机非金属材料具有很好的电学特性，可以作为半导体、导体、超导体等，一些绝缘材料常被用于集成电路的基板。举世瞩目的高温超导性也是新近在这类材料上发现的。

有些新型无机非金属材料具有优异的光学特性，能发出各色的光，有的能透过可见光，有的能使红外线、雷达射线穿过，可以广泛用于医疗、信息处理、通信等，图 2-2 所示为光导纤维。

有些新型无机非金属材料强度高、无毒、不溶于水，对人体组织有较好的适应性，可直接植入人体内，用这类材料制成的人造牙齿、人造骨骼，已被应用在医疗上，图 2-3 所示为人造关节。

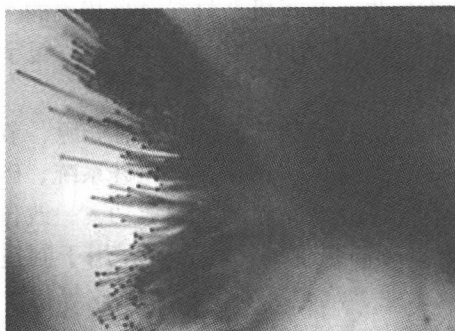


图 2-2 处于高温下的光导纤维

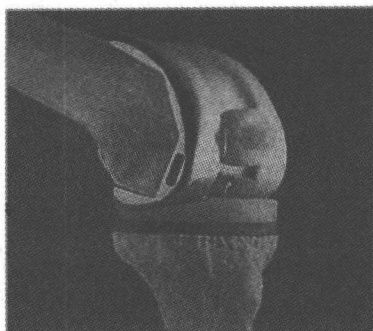


图 2-3 人造关节

2.2 无机非金属材料的地地位和作用

(1) 无机非金属材料是国家建设和人民生活中不可缺少的重要物质基础。人类发展的历史证明：材料是社会进步的物质基础和先导，是人类进步的里程碑。纵观人类利用材料的历史，可以清楚地看到，每一种重要材料的发现和利用，都会把人类支配和改造自然的能力提高到一个新的水平，给社会生产力和人类生活带来巨大的变化，把人类物质文明和精神文明向前推进一步。例如，半导体材料的出现，对电子工业的发展具有巨大的推动作用。计算机小型化和功能的提高，与锗、硅等半导体材料密切相关。钢铁冶炼发展过程中的每一次重大演变，都有赖于耐火材料新品种的开发。

近年来，钢铁冶炼新技术，如大型高炉、高风温热风炉、复吹氧气转炉、铁液预处理和炉外精炼、连续铸钢等，都无一例外地有赖于优质高效耐火材料的开发。玻璃瓶罐、器皿、保温瓶、工艺美术品等，已成为人们生活用品的一部分。窗玻璃、平板玻璃、空心玻璃砖、饰面板和隔声、隔热的泡沫玻璃，在现代建筑中得到了普遍的采用；钢化玻璃、磨光玻璃、夹层玻璃、高质量的平板玻璃，装配各种运输工具的挡风门窗；各种颜色信号玻璃在海、陆、空交通中起着“指挥员”的作用；电真空玻璃和照明玻璃，充分利用了玻璃的气密、透明、绝缘、易于密封和容易抽真空等特性，是制造晶体管、电视机、电灯等不可取代的材料；玻璃化学仪器、温度计，是化学、生物学、医学、物理学工作者必备的实验用具；玻璃大型设备及管道，是化学工业上耐蚀、耐温的优良器材；光导纤维的出现，改变了整个通信体系，使“信息高速公路”的设想成为现实；玻璃纤维、玻璃棉及其纺织品，是电器绝缘、化工过滤和隔声、隔热、耐蚀的优良材料，它们与各种树脂制成的玻璃钢，质量轻、强度高、耐蚀、耐热，用于制造绝缘器件和各种壳体。新型结构陶瓷、功能陶瓷，由于其高温下的高强度、高硬度、抗氧化、耐磨损、耐烧蚀等特性，为先进热机的耐热、耐磨部件的应用开辟了良好的前景。超导陶瓷的出现，成为现代物理学和材料科学的重大突破。生物陶瓷，由于其优良的生物相容和生物活性等特殊性能，已广泛应用于生物医学工程中，人工晶体、无机涂层、无机纤维等先进材料已逐渐成为近代尖端科学技术的重要组成部分。

(2) 无机新材料是科学技术的物质基础，是现代技术的发展支柱。无机新材料在微电子技术、激光技术、光纤技术、光电子技术、传感技术、超导技术和空间技术的发展中占有十分重要，甚至是核心的地位。例如，微电子技术就是在硅单晶材料和外延薄膜技术及集成

电路技术的基础上发展起来的；又如空间技术的发展也是与无机新材料息息相关的，以高温 SiO_2 隔热材料和涂覆 SiC 热解碳/碳复合材料为代表的无机新材料的应用为第一艘宇宙飞船飞上太空做出了重要贡献。

(3) 无机非金属材料是建立与发展新技术产业、改造传统工业、节约资源、节约能源和发展新能源及提高我国国际竞争力所不可缺少的物质条件。例如，氮化硅系统、碳化硅系统和氧化锆、氧化铝增韧系统的高温结构陶瓷及陶瓷基复合材料的研制成功，一改传统无机非金属材料的脆性大、不耐冲击的特点，而作为具有高强度的韧性材料，用于制造热机部件、切削刀具、耐磨损、耐腐蚀部件等进入机械工业、汽车工业、化学工业等传统工业领域，推动了产品的更新换代，提高了产业的经济效益和社会效益。

(4) 无机非金属材料工业在国民经济中占有重要的先行地位。无机非金属材料是我国的基础工业，范围涵盖了国民经济诸多领域，如建材、环保、新材料、化工、建筑、航空、航天、船舶、冶金、机械、电子、信息、生物医药等行业。在国民经济中占有重要的先行地位，具有超前特性，其发展速度通常高于国民经济总的发展速度。

可以说无机非金属材料工业是整个国民经济兴衰的“晴雨表”，与人类的文明生活和国民经济的发展息息相关。

2.3 常用无机非金属材料及应用

2.3.1 陶瓷

2.3.1.1 陶瓷材料的分类

从“陶”、“瓷”二字的字源看，“陶”字是小丘上有形如烧成用的窑，因此，陶为烧成物之意。“瓷”是指质硬而致密的器物。陶瓷材料大体可分为普通陶瓷（传统陶瓷）和特种陶瓷两大类。

(1) 普通陶瓷（传统陶瓷） 普通陶瓷（传统陶瓷）主要指粘土制品。以天然的硅酸盐矿物为原料经粉碎、成形、烧结制成的产品均属传统陶瓷，包括日用陶瓷、建筑陶瓷、卫生陶瓷、电器绝缘陶瓷、化工陶瓷和多孔陶瓷。它们产量大，用途广。

(2) 特种陶瓷 特种陶瓷是以高纯化工原料和合成矿物为原料，沿用传统陶瓷的工艺流程制备的陶瓷，是一些具有各种特殊力学、物理或化学性能的陶瓷。特种陶瓷也可称为现代陶瓷、新型陶瓷、精细陶瓷、高技术陶瓷、高性能陶瓷等。按性能特点和应用，可分为电子陶瓷、光学陶瓷、高硬陶瓷等。按化学成分，可分为两大类，一种是氧化物陶瓷，如含 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 BeO 、 ThO_2 、 VO_2 等的陶瓷；另一种是非氧化物陶瓷，如含碳化物、氮化物、硼化物、硅化物等的陶瓷。特种陶瓷材料又可以分为两大类，即结构陶瓷材料（或工程陶瓷材料）和功能陶瓷材料。结构陶瓷材料是指具有力学性能、热功能和部分化学功能的陶瓷材料，功能陶瓷材料是指具有电、光、磁、化学和生物体特性，且具有相互转换功能的陶瓷材料。

2.3.1.2 陶瓷材料的物质结构

(1) 陶瓷材料的结合键 陶瓷材料组成相的结合键为离子键（如 MgO 、 Al_2O_3 等）、共价键（如金刚石、 Si_3N_4 、 BN 等）以及离子键和共价键的混合键。

离子键是以正、负离子间的静电作用力(库仑力)为结合力,没有方向性,只要求正负离子相间排列并尽量紧密堆积而形成离子晶体。离子晶体在陶瓷材料中占有重要地位,金属氧化物主要以离子键结合。离子晶体强度高、硬度高、熔点高,但脆性大,无延展性,受热膨胀小,熔融后可导电,固态时绝缘,且完整晶体多为透明。

共价键是两原子共用电子对,在相邻的原子核之间产生了电子云的重叠,形成了负电荷较集中的区域,对带正电荷的原子核产生吸引力使原子结合在一起,形成共价晶体。共价键具有方向性和饱和性,因而共价晶体中原子的密堆程度较低。共价键强度高,共价晶体结构稳定、熔点高、硬度高、强度高,但脆性大、无延展性、受热膨胀很小。共价晶体中束缚在相邻原子间的共用电子不能自由运动,熔融后也无载流子,故共价晶体在固体和熔融态一般均不导电(某些共价晶体有半导体性能)。最硬的材料金刚石(C),作为研磨材料的金刚砂(SiC)、高温陶瓷氮化硅(Si_3N_4)、氮化硼(BN),以及半导体材料硅(Si)、砷化镓(GaAs)等都是共价晶体。

陶瓷材料多以混合键结合,既有离子键结合,又有共价键结合。假定材料为A、B两类原子构成,如果价电子在A、B原子周围的电荷密度相等,就以共价键结合。如果B原子周围的价电子密度大大超过A原子周围的价电子密度,就形成离子键。元素的原子在化合物分子中把电子引向自己的本领叫做元素的电负性。形成共价键的两元素电负性相等或接近,形成离子键的两元素的电负性差别较大。比较不同元素间电负性,就可以大体上看出它们形成化合物时离子键的成分有多大比例。介于离子键结合和共价键结合之间的晶体形成了一个连续的范围。通常认为以离子键结合的MgO,其离子性结合键比例为84%,另有16%的共价键结合。而通常认为是共价键结合的SiC,另有18%的离子性结合。

(2) 陶瓷材料的相组成及其结构 陶瓷的组成相结构比金属的复杂。大致可分为3种:晶体相、玻璃相和气相(气孔)。

1) 晶体相。晶体相是陶瓷材料最主要的组成相,为某些固溶体或化合物,其结构、形态、数量及分布决定了陶瓷的特性和应用。陶瓷常为多相,可分为主晶相、次晶相及第三晶相,陶瓷的力学、物理、化学性能主要取决于主晶相,如日用陶瓷中的主晶相为莫来石,次晶相为残余石英、长石等。

陶瓷中的晶体相主要有含氧酸盐(如硅酸盐、钛酸盐、锆酸盐)、氧化物(如氧化铝、氧化镁等)和非氧化物(如碳化物、氮化物等)。

常见的含氧酸盐是硅酸盐。硅酸盐是传统陶瓷的主要原料,也是陶瓷中重要的晶体相,例如莫来石、长石等。硅酸盐的结合键为离子键和共价键的混合键,但习惯上称为离子键。硅酸盐的结构很复杂,但构成它的基本单元都是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,4个氧离子紧密排列成四面体,硅离子位于四面体心的间隙中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过共用顶点的氧而相互连接,每个氧最多只能为2个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所共用。由于连接方式不同,可构成特征不同的硅酸盐晶体。

$[\text{SiO}_4]$ 四面体是硅酸盐晶体的基础。此外,晶体中还存在各种阳离子(如铝、镁、钾、钙离子)和阴离子(如氟离子等),有的还有结晶水。

氧化物是大多数典型陶瓷特别是特种陶瓷的主要组成和晶体相。氧化物结构的结合以离子键为主,通常以 A_mX_n 表示其分子式,A表示与氧结合的正离子,m表示其数量,X表示氧离子,n表示其数量。大多数氧化物中,氧离子的半径大于阳离子的半径。它们的结构特

点是以大直径氧离子密堆排列的骨架,组成面心立方点阵或六方点阵,小直径的阳离子排入点阵的间隙。在密排结构中一般有2种间隙,即八面体间隙和四面体间隙。最简单的AX型MgO结构中,尺寸较大的氧离子构成面心立方结构,镁离子与之相间排列,填满八面体间隙,属于此类结构的氧化物还有CaO、FeO、CoO、MnO、NiO等。当氧离子的数量多于金属离子时,在氧离子的密堆结构中,就有一些间隙没有被填满,组成了由一种或多种金属离子和氧离子结合的各种晶体结构。如具有AX₂型结构的材料,在晶胞中均有较多的空隙没有被金属离子填满,这种结构中的空隙有利于离子迁移。利用这个特点CeO₂可在高温燃料电池中构成离子导电通路的固体电解质材料。而具有A₂X₃型化合物结构的 α -Al₂O₃属于菱形晶系,氧离子按六方密堆排列,铝离子处于由氧离子组成的八面体间隙中,由于空隙未被金属离子完全填满,铝离子只填满全部空隙的2/3,故可向Al₂O₃陶瓷中掺入不同的微量杂质,使之改性。如掺入微量铬离子的氧化铝单晶成为著名的红宝石,既可做仪表、钟表等微型精密仪器的轴承,还是一种优良的固体激光基质材料。

非氧化物是指不含氧的碳化物、氮化物、硼化物和硅化物等。它们是特种陶瓷的主要组成和晶体相,主要由共价键结合,也有一定的金属键和离子键。

碳化物由金属原子和碳原子组成,其结构可根据金属原子半径(R_{me})和碳原子半径(R_c)比值不同而分为两类。当 $R_c/R_{me} \leq 0.59$ 时,碳原子进入金属晶格的间隙,组成的碳化物属间隙相。当 $R_c/R_{me} > 0.59$ 时,形成的碳化物具有复杂晶体结构。大多数过渡金属碳化物晶体中,金属和碳之间的键是属于共价键和金属键之间的过渡状态,其中SiC是共价键化合物。碳化物是一种耐高温材料,许多碳化物的熔点都在3000℃以上。碳化物一般具有很高的硬度,如立方碳化硼是仅次于金刚石的超硬材料。大多数碳化物具有良好的导电导热性。

氮化物晶体结构与碳化物相似,只是键的金属性比碳化物弱,并有一定的离子键结合。Si₃N₄、BN、AlN等材料,高温强度好,耐热冲击好,抗氧化能力强,它们是很有前途的耐热结构材料。

硼化物和硅化物有类似的结构,比碳化物、氮化物要复杂得多,硼或硅原子形成链状、网络和空间骨架形式,金属原子位于其间隙中或者也组成独立的结构单元。由于硼(或硅)原子之间是共价键结合,故抗高温、耐腐蚀。

2) 玻璃相。玻璃相是陶瓷材料中原子不规则排列的组成部分,玻璃相的组成随坯料组成、分散度、烧成时间以及窑内气氛而变化。不同陶瓷玻璃相的质量分数不同。日用陶瓷玻璃相的质量分数较高,高纯度氧化物陶瓷(如氧化铝瓷)中玻璃相的质量分数较低。

陶瓷中玻璃相的作用是:将分散的晶体相粘接起来,填充晶体之间的空隙,提高材料的致密度;降低烧成温度,加快烧结过程;阻止晶体转变,抑制晶体长大并填充气孔间隙;获得一定程度的玻璃特性,如透光性等。但玻璃相对陶瓷的强度、介电性能、耐热耐火性能是不利的,不能成为陶瓷的主导组成,因此工业陶瓷须控制玻璃相的体积分数,一般为20%~40%。玻璃相形成的条件是冷却速度快和粘度大。冷却速度是形成玻璃相的外部条件,而粘度则是形成玻璃相的内因。

3) 气相。气相是指陶瓷中的气体。陶瓷中气孔主要是坯料各成分在加热过程中单独或相互发生物理、化学作用所生成的孔隙。这些孔隙除了大部分被玻璃相填充外,还有少部分残留下来变成气孔。根据气孔数量和分布,陶瓷分致密陶瓷、无开口孔陶瓷和多孔陶瓷。除

了多孔陶瓷外,气孔的存在对陶瓷性能是不利的,它降低了陶瓷的强度,是造成裂纹的根源。另外它还会使介电损耗增大。普通陶瓷气孔率为5%~10%,特种陶瓷气孔率小于5%,金属陶瓷则要求气孔率低于0.5%。

(3) 陶瓷材料的晶体缺陷 实际晶体内部的原子或离子并非严格地按周期性有规则排列,无论是天然晶体,还是陶瓷中的晶相,或多或少地总存在各种晶体缺陷,它们可能在晶体生长过程中形成,也可能在外界条件影响下产生。这些晶体缺陷分为3种:点缺陷、线缺陷和面缺陷。

1) 点缺陷。陶瓷材料晶体中也存在置换原子、间隙原子及空位等点缺陷,并形成置换固溶体与间隙固溶体。

点缺陷的存在对晶体的许多性质有影响。如离子导电性与点缺陷有直接关系,陶瓷烧结、扩散等物理化学过程也与点缺陷的运动有关。

在ZnO中掺入 Li^+ 则电阻变大,掺入 Al^{3+} 则电阻变小。将微量的 La^{3+} 固溶于钛酸钡,也产生导电性,其机理与ZnO的情况相同。因此,在陶瓷晶体中,点缺陷可以提高晶体的导电性,而金属晶体中出现点缺陷,总是使晶体的导电性下降,这两者是不同的。

2) 线缺陷。位错在陶瓷材料中的作用远不如在金属材料中那么重要,其原因如下。

首先,形成位错的能量大,因而不易形成位错。形成位错所需的能量与位错的柏氏矢量的平方成正比,柏氏矢量相当于晶格常数。可见,晶格常数小,位错形成能低,位错才容易形成。金属的晶格常数较小,一般为0.3nm左右。而陶瓷材料都是二元以上的化合物,结构复杂,晶格格点上的原子数较多,晶格常数较大。如三元化合物 MgAl_2O_4 晶格常数为0.8nm, Al_2O_3 晶格常数在0.5nm以上,由于位错形成能高,因而陶瓷材料中位错密度很低。

其次,离子键或共价键结合造成位错的可动性极低。离子键要求正负离子电价平衡,正负离子相间排列。当位错运动(滑移)时,同号离子相遇,斥力极大,导致离子键破断。共价键具有方向性和饱和性,有确定的键长和键角,位错的滑移也会导致共价键破断。

3) 面缺陷。陶瓷是由微细颗粒的原料烧结而成的,所以,陶瓷材料一般都是多晶体。因而,陶瓷中也存在晶界、亚晶界等面缺陷。

如同金属材料一样,细化晶粒也是提高陶瓷材料强韧性的有效手段。如刚玉瓷的晶粒平均尺寸由50.3 μm 减小到2.1 μm 时,抗弯强度由208MPa提高到580MPa。但陶瓷材料细晶强化的微观机理与金属材料不同。在金属材料的情况下,晶界阻碍位错的运动,从而强化了材料;而在陶瓷材料的情况下,则是利用晶界两侧晶粒取向的不同来阻止裂纹的扩展。

晶界原子的不规则排列给杂质原子的渗入创造了条件,往往晶界上易于富集较多的杂质。利用这一特性,可通过添加某种微量杂质的方法来改善陶瓷的性能。如在生产刚玉时,掺入少量 MgO ,使其在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶界上生成镁铝尖晶石薄膜,可有效地阻止晶粒长大,从而获得细晶陶瓷。

晶界是能量较高的区域,而且晶界两侧的晶粒取向不同,会导致加热冷却时的热胀效应不同,从而在晶界处引起极大的内应力,严重时,这种平衡于晶粒之间的应力会导致陶瓷材料完全脆断。陶瓷材料的晶界对其透光性、导电性等也有一定的影响。

2.3.1.3 陶瓷材料的性能特点

陶瓷材料的性能与化学键类型、晶体结构、显微组织(包括组成相分布,晶粒形状和大小,气孔的数量、大小和分布,杂质和缺陷等)等多种因素有关,波动范围很大,但仍

有一些共同的特性。

(1) 力学性能

1) 硬度。陶瓷的硬度取决于组成相的结构。共价晶体中电子云的重叠程度对硬度的影响很大,离子晶体中离子堆积密度是影响硬度的最主要因素。电子云重叠程度越大,或离子堆积密度越高,材料硬度越高。

陶瓷的硬度很高,绝大多数陶瓷的硬度都高于金属和高分子聚合物的硬度。例如,一般陶瓷的硬度多为 1000~5000HV,淬火钢的硬度一般为 500~800HV,高聚物的硬度一般不超过 20HV。

陶瓷的硬度除了可用维氏硬度表示外,还可以莫氏硬度表示。莫氏硬度是用陶瓷、矿物之间相互刻划能否产生划痕来确定,只表示材料硬度的相对高低。最初,莫氏硬度分为 10 级,后来由于硬质材料大量出现,重新将莫氏硬度分为 15 级。按照硬度由小到大的顺序排列,级别越高的材料硬度越高。

2) 刚度。材料的刚度由弹性模量衡量,弹性模量反映其化学键的键能。具有强大离子键和共价键的陶瓷材料具有很高的弹性模量,比金属的弹性模量高数倍,比高聚物高 2~4 个数量级。

陶瓷材料的弹性模量不仅与化学键有关,还与组成相种类、分布、数量以及气孔率有关。气孔率增大和温度升高都使弹性模量降低。

3) 强度。陶瓷材料的键合力强,理论强度很高。然而陶瓷的成分、组织一般都不纯,内部杂质多,存在各种缺陷,且有大量气孔,致密度低,会使它的实际强度比理论强度低得多,相差可达 100 倍以上。

陶瓷材料的晶粒大小对强度的影响也较大。晶粒尺寸越小,强度越高。微晶刚玉陶瓷的强度比一般刚玉陶瓷的强度高许多倍。

陶瓷材料的强度对应力状态特别敏感,它的抗拉强度虽低,但抗弯强度较高,抗压强度更高。

陶瓷材料一般具有优于金属材料的高温强度,高温抗蠕变能力强,且有很高的抗氧化性,适宜作高温材料。

4) 塑性与韧性。陶瓷材料最大的弱点就是塑性和韧性很低,只有极少数具有简单晶体结构的陶瓷材料在室温下具有一定塑性,如 MgO 、 KCl 、 KBr 等,一般的陶瓷在室温下伸长率为零。

陶瓷材料受载时不发生塑性变形而在较低的应力下断裂,脆性极高。断裂是裂纹形成和扩展的过程。当存在温度应力不均匀、表面刻痕、化学侵蚀等情况时,陶瓷内部和表面都容易产生微裂纹,由于裂纹尖端的应力集中不能松弛,陶瓷在受载时内部裂纹扩展很快,这是导致材料断裂的根本原因。陶瓷断裂前不发生明显的宏观塑性变形,是一种典型的脆性断裂,使陶瓷材料成为典型的脆性材料。

尽量消除陶瓷的各种缺陷和阻止已有缺陷的发展是提高陶瓷材料强度及减轻脆性的途径。大量研究表明,下列方法对提高陶瓷强度、减轻脆性是有效的。首先,制造微晶、高密度、高纯度的陶瓷,提高晶体的完整性是陶瓷发展的重要方向。使陶瓷尽量“细、密、匀、纯”,比如热压工艺制成的 Si_3N_4 陶瓷,几乎没有气孔,强度接近理论值。把陶瓷制成截面细小的纤维及晶须,大大减少缺陷存在的几率,强度可提高 1~2 数量级。其次,在陶瓷表面

引入压应力,可提高其强度。脆性断裂通常是由表面拉应力引起的。可通过适当工艺在陶瓷表面造成一层残余压应力,以部分抵消外加拉应力,从而减小表面拉应力峰值。形成残余压应力的方法有淬火和离子交换的化学法。再次,复合强化是发挥陶瓷材料优势的重要途径。例如,用碳纤维、SiC纤维制成纤维增强的陶瓷基复合材料可有效地改善材料的强韧性。

(2) 热性能

1) 熔点。陶瓷材料由离子键和共价键强有力键合,其熔点一般都很高,同时有极好的化学稳定性(特别是抗氧化性能好),广泛作为高温材料使用。

2) 比热容。绝大多数陶瓷低温下比热容小,高温下比热容大,即陶瓷的比热容随温度升高而增大。达到一定温度后,比热容与温度无关。比热容对晶体结构和显微组织均不敏感,但与气孔率有关,由于多孔材料质量轻,所以单位体积比热容小。因此,使轻质耐火砖的温度上升所需要的热量远低于致密的耐火砖所需的热量。

3) 热膨胀。热膨胀是温度升高时物质原子振动振幅增大、原子间距增大而导致体积增大的现象。线膨胀系数与晶体结构和化学键类型有关。键能高的材料,线膨胀系数较小。结构致密的材料线膨胀系数较大。陶瓷的线膨胀系数一般只有 $10^{-5} \sim 10^{-6}/\text{K}$,比高聚物、金属要小得多。

4) 导热性。热传导是在一定温度下热量在材料中传递的速度。陶瓷的热传导主要通过原子的热振动来进行。由于没有自由电子的传热作用,陶瓷中的气孔对热传导不利。陶瓷多为绝热材料,但也有导热性好的陶瓷,如氧化铍等。

5) 抗热振性。它是指材料承受温度急剧变化而不发生失效的能力。陶瓷的抗热振性一般用浸入水中急冷不破裂的最高温度来表达,日用陶瓷的抗热振性为 220°C 。抗热振性与线膨胀系数、导热性和韧性有关,线膨胀系数大、导热性差、韧度低的材料抗热振性不高。多数陶瓷的导热性和韧度低,所以抗热振性差。但也有些陶瓷具有高的抗热振性,如碳化硅等。

(3) 电学性能 陶瓷的电学性能在很大的范围内变化。大多数陶瓷是良好的绝缘体。由于陶瓷具有绝缘性能好、机械强度高、化学稳定性好、尺寸稳定等优点,因而大量用于隔电的瓷质绝缘器件,从低压瓷(1kV以下)直到超高压瓷(110kV以上)。由于陶瓷的介电特性,它还可大量作为电器的介质。陶瓷的介电损耗很小,大量用于制造高频、高温下工作的器件。

随着材料科学的发展,某些陶瓷的半导体性质和导电性质引起人们极大的重视。如经高温烧结的氧化锡,由于高温缺氧造成阴离子缺位,并引起晶格畸变,使其内部出现自由电子,成为半导体(体积电阻率为 $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{m}$)。作为高级耐火材料的 ZrO_2 用 CaO 、 MgO 等稳定后,在高温下(1000°C 以上)是一种相当好的导体,电阻率只有 $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 。

(4) 光学性能 陶瓷材料由于晶界、气孔的存在,一般是不透明的。但近年来,由于对烧结机制的研究和控制晶粒直径技术的发展,因此可将某些不透明的氧化物陶瓷烧成能透光的透明陶瓷。

有些陶瓷不仅具有透光性,而且有导光性、光反射等功能,可作为透明材料、红外光学材料、光传输材料、激光材料等,因此称为光学陶瓷。

(5) 化学性能 陶瓷的结构非常稳定,很难与介质中的氧发生作用。例如在以离子晶体为主的陶瓷中,金属离子被氧离子所包围,被屏蔽在其紧密排列的间隙之中,不但室温下