

同济大学“十一五”规划教材

C A I L I A O K E X U E Y U J I S H U

材料科学与技术

■ 祁景玉 主编



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

TB3/140

2008

同济大学“十一五”规划教材

材料科学与技术

祁景玉 主编



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书是同济大学“十一五”规划教材。它从材料的组成、结构和性能的基本原理出发,阐述、分析和论证了材料的研发、合成和生产的相关步骤、制备机理和处理技术。

全书共五篇,内容包括:物质的结构理论、材料的结构、相变与相平衡、材料的性质和新型无机材料的制备工艺。

本书是面向 21 世纪的“材料科学与技术”课程教材。它可作为理工科大学材料类专业本科生、研究生的教学用书,也可供相关专业的科研人员、工程技术人员和管理人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学与技术/祁景玉主编. —上海:同济大学出版社,
2008.7

ISBN 978-7-5608-3793-2

I. 材… II. 祁… III. 材料科学—高等学校—教材
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 068289 号

材料科学与技术

祁景玉 主编

责任编辑 辜翔

责任校对 徐春莲

封面设计 潘向葵

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 同济大学印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 19.75

印 数 1—3100

字 数 493 000

版 次 2008 年 7 月第 1 版 2008 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-3793-2/TB·55

定 价 45.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

前 言

“材料科学与技术”是一门在 20 世纪 90 年代形成的理工科大学材料类专业必修的专业基础课。它是在材料学、材料科学、材料工程、材料科学导论、材料科学基础、材料科学与工程基础,以及其他相关学科发展的基础上,所确立的一门新型学科。它从材料科学从科学原理的探究出发,讲述材料的晶体结构、相变特点、制作工艺和具体性能。全书从整体上全面、透彻地论述和解析了材料的形成、转变和特性,使学生能够学会从微观、亚微观视野出发,来观察、理解和处理各种现有的材料,并且研发、制作和合成门类繁多的新型材料。

本书依照同济大学“十一五”规划教材建设的精神编写,是一部适应 21 世纪学科发展需要的、新型的教材。本书的主要讲授对象是本科学士、硕士、博士研究生,也可供相关专业的学生参考、使用。在本书出版之前,书中的主要内容已经在近几届学生中试用。在编写过程中,我们又对全书内容作了进一步的审定、删改、充实和完善。本书的出版得到了同济大学各级领导的大力支持和帮助,并获得了同济大学“十一五”规划教材建设出版基金的资助。

本书重点突出了对于材料组成—结构—性能之间的相互关联、制约和影响的论述;突出了在材料、地质、宝石和机械等类专业中应用的描述;突出了对于最新学科理论和最新应用技术的讲解和介绍。

材料科学、生命科学和信息科学,已成为 21 世纪新技术革命的三大支柱学科,所以,材料科学的发展,对于人类的文明,对于人与自然的和谐发展,具有极为特殊的重大意义。因而,可以毫不夸张地说,整个人类发展的历史,就是人类开发和应用材料的历史。对此,本书在立论和选材上都做了精心的取舍和编排。对于所涉猎的范围,在理论上尽量讲透,在技术上尽量讲明,在应用上尽量讲清。

本书的出版是全体编写人员集中智慧、精诚合作、奋力苦战的结果,是集体力量的结晶。其中,第一、二篇由祁景玉博士编写;第三篇由祁景玉、张国欣博士编写;第四篇由张国欣博士编写,梁晶晶、徐万帮博士也参加了本篇的部分编排、打印工作;第五篇由陈云博士编写,其中第十三章第三节由刘彦伯博士编写。本书由祁景玉博士主编。

本书虽然在完稿及审定过程中,经多方研讨、审阅、修改,但鉴于编者水平所限,书中错误、疏漏在所难免。敬请各位专家、同仁批评指正。

作 者

2008 年 4 月 16 日

目 录

前 言

第一篇 物质的结构理论

第一章 物质的组成和结构	1
1 物质的组成	2
2 物质的结构	2
3 量子力学基础	12
4 量子力学的拓展	16
第二章 结构化学基础	20
1 分子轨道理论	20
2 杂化轨道理论	21
3 费米能级	23
4 固体中的能带	24
第三章 晶体化学概论	26
1 晶核的形成	26
2 晶体的生长	30
3 晶体的缺陷	37

第二篇 材料的结构

第四章 结晶化学基础	50
1 结晶化学定律	50
2 典型晶体的结构类型	56
3 晶体场理论	62
第五章 无机非金属材料的结构	71
1 硅酸盐材料的晶体结构	71
2 典型珠宝玉石的晶体结构	83
3 陶瓷材料的晶体结构	86
第六章 复合材料的结构	89
1 无机胶凝复合材料	89
2 陶瓷基复合材料	89
3 复合材料的界面	90

第三篇 相变与相平衡

第七章 相变与相变动力学	94
--------------	----



1 相变与热力学平衡	94
2 相变动力学	97
3 相图的热力学推导	101
第八章 凝聚系统相图	109
1 单元系统相图	109
2 二元系统相图	113
3 三元系统相图	124

第四篇 材料的性质

第九章 材料的力学性质	153
1 材料的变形	153
2 疲劳与断裂	162
3 蠕变	171
第十章 材料的热学性质	179
1 热容与热传导	179
2 热膨胀	185
第十一章 材料的电学性质	187
1 材料的导电性	187
2 介质极化和介电性	194
3 压电性与铁电性	198
第十二章 材料的光学性质	205
1 线性光学性能	205
2 光与物质的相互作用	207
3 旋光性与非线性光学性	217
4 发光	224

第五篇 新型无机材料的制备工艺

第十三章 传统无机材料的制备工艺	235
1 宝石的制备、加工和处理	235
2 玻璃的制备工艺	247
3 耐火材料的制备	253
第十四章 新型无机材料的制备工艺	261
1 复合材料的制备	261
2 功能陶瓷的制备	269
3 半导体材料的制备	273
4 高分子材料的制备	284
5 纳米材料的制备	294
参考文献	307

第一章 物质的组成和结构

什么是物质？它是如何构成的？它以怎样的方式存在？这些问题的掌握和理解，对于我们人类的存在来说具有十分重大的意义。就物质本身来说，它可以作用于我们的感官，并引起我们的感觉。这表述了如下两方面的意义：①物质可以对我们产生作用；②我们可以感受到物质的存在。物质是不依赖于人的意识而存在的客观实在。就是说物质是客观实在，它的存在是不以人们的意志为转移的。

物质具有极其复杂的构成。可简示如下：

物质 ← 分子 ← 原子 ← $\begin{cases} \text{原子核} \leftarrow \text{基本粒子} \\ \text{电子} \end{cases}$

其中,不同物质的不同形态,对应着不同的组合和变换形式。对此,在本书后续的内容中将会陆续提到。对于物质的存在形态来说,又分为实物和场这两种基本状态。实物和场都具有质量和能量。实物如楼房、有机物、分子、原子、质子、中子、电子等,均具有静质量;而场如电场、磁场、引力场、紫外光、 γ 射线等,则一般不具有静质量。虽然如此,二者却具有不可分割的联系,并在适当条件下可以相互转化,例如:正负电子对的对撞而转变成为 γ 射线。

世界是由物质构成的。虽然大千世界无奇不有,但各种物质的组成和结构还是具有其独特的规律性的。首先,物质的存在形态必定在固、液、气三态之间所转化。其次,物质的结构必然随着万有引力、电磁引力(包括分子间力、化学键力)和核力的作用而发生改变。本节将重点



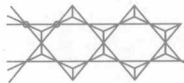
从结构形成和转化的角度来谈物质凝聚系统的结构构成。

2.1 熔体的结构特点

无论是采用 X 射线衍射分析,还是运用红外光谱分析,都充分地表明,硅酸盐和铝酸盐类矿物的熔体结构与玻璃态结构具有相当大的相似性。此两类熔体的结构与其形成条件都密切相关。最为明显之处在于它们的熔体均倾向于形成较大的、形状不规则的、短程有序的离子聚集体。这主要是由于 Si^{4+} 、 Al^{3+} 离子电荷较高、半径较小,具有被尽可能多的氧离子包围的能力。特别是 Si-O 键本身带有方向性。对于 Si^{4+} 来说,要与四个 O^{2-} 来配位,以满足配位多面体的几何要求。而 O^{2-} 则使 Si-O 键的键角与四面体的夹角(约 109°)相符。当熔体中硅氧比为 1:4 时,它们就倾向于形成独立的硅氧四面体 SiO_4 。当 Si 与 O 的比例升高时,要形成硅氧四面体,便只有通过 Si^{4+} 共用 O^{2-} 来实现。 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 单体可以聚合为二聚体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、三聚体 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ ……随着组成和温度的变化,熔体中会形成许多聚合程度不等的负离子团,参见表(1.1.1)。

表 1.1.1

硅酸盐聚集体的结构

O:Si	名 称	负离子团类型	共氧离子数	每个硅负电荷数	负离子团结构
4:1	岛状硅酸盐	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	0	4	
3.5:1	组群状硅酸盐	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	1	3	
3:1	六节环 (三节环)	$[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{12-}$ $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	2	2	
3:1	链状硅酸盐	$1[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	2	2	
2.75:1	带状硅酸盐	$1[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	$2\frac{1}{2}$	1.5	
2.5:1	层状硅酸盐	$2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	3	1	二维方向无限延伸
2:1	架状硅酸盐	$3[\text{SiO}_2]$	4	6	三维方向无限延伸

除 Si 的氧化物能聚合成各种负离子团以外,熔体中含有 B、Ge、P、As 等的氧化物时也会形成类似的聚合。聚合的程度随 O/B、O/Ge、O/P、O/As 的比率以及温度而变化。总之,这类离子具有和氧离子形成网络的特性,故称为网络形成剂离子。

硅酸盐熔体中除网络形成剂外,还有一类特殊的离子,如 Al。它虽然不能独立形成硅酸盐类型的网络,但能和 Si 相互置换,且置换后的熔体和纯 SiO_2 熔体相比,Al 离子并不明显地改变熔体的结构类型。

当熔体中出现半径大、电荷小的碱金属正离子 Na^+ 、 K^+ 时,情况就不同了。这些氧化物中氧离子和正离子 R^+ 的键强比氧和硅的键强弱得多,因此这些氧离子容易被 Si^{4+} 从 R^+ 处拉



出去。也就是说,在硅酸盐熔体中引入 K_2O 、 Na_2O 会导致 $[SiO_4]$ 四面体网络中和两个硅相连的所谓桥氧的断裂,如图 1.1.1 所示。当部分桥氧断开后,熔体中负离子团变小,黏度降低,熔体相对比较均匀。存在于熔体中的其他正离子或网络改变剂离子 R^+ ,以或多或少不规则的方式分布其间。由于这类离子改变了网络,在结构上处于网络之外,故称为网络外体或网络改变剂离子。当硅酸盐熔体中引入 $10\% \sim 30\% Na_2O$ 或 K_2O 时并不导致聚合的硅氧网络的总破裂。这时熔体的基本结构是六节环或八节环的聚合体。当熔体冷却固化时,仍能得到非晶态玻璃。这类典型的系统有 $Na_2O - SiO_2$ 和 $Na_2O - CaO - SiO_2$, 其中 SiO_2 可达 70% 。

在某些情况下,硅酸盐熔体会分成两种或两种以上的不混溶液相,称为分相现象。根据近年研究,这种现象普遍存在。这种分相可能和熔体中的 $Si-O$ 聚合体和其他正离子—氧多面体的几何结构,以及正离子—氧的键性有关。如果外加正离子在熔体中和氧形成较强的键,以致氧很难被硅离子夺去,在熔体中表现为独立的 $R-O$ 的离子聚集体,其中只含有少数 Si 离子。这样就出现两种液相共存,一种含少量 Si 的富 $R-O$ 液相,一种是含 R^+ 少的富 $Si-O$ 液相,使系统的自由焓降低。所以在熔体中可观察到两种液相的不混溶现象。

正离子(R^+ 和 R^{2+})与氧的键强近似地决定于正离子电荷与半径(Z/R)之比。 Z/R 比值越大,熔体分成两液不混溶液滴的倾向越明显。 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等正离子的 Z/R 比值最大,容易导致熔体分相。 K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 的 Z/R 比值较小,不易导致熔体分相。但 Li 的半径较小,将使 $Si-O$ 熔体中出现很小的第二液的液滴,造成乳光现象。

2.2 玻璃的结构理论

对于玻璃的结构和本质来说,目前还没有一个统一的结论。其中,较为流行的两大学说为:微晶子学说和网络学说。

2.2.1 无规则网络学说

1932 年,查哈里阿生(Zachariasen)开始用无规则网络模型来描述玻璃的内部结构。他根据结晶化学观点,提出用三维网络的空间构造来解释所有氧化物玻璃结构。网络中一个氧离子最多同两个形成网络的正离子(M)如 B 、 Si 等连接,正离子的配位数是 $3 \sim 4$ 。正离子在氧多面体,即三角体(MO_3)或四面体(MO_4)的中央,这些氧多面体通过顶角上的公共氧依不规则方向相连,但不能以氧多面体的边或面相连。这些公共氧将两个网络形成离子相连形成“氧桥”,通过“氧桥”搭成向三度空间发展的无规则连续网络。

如果玻璃中有 R^+ (碱金属 Na^+ 、 K^+ 等)和 R^{2+} (碱土金属 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)网络改变剂离子氧化物,它们也将引入一定数量的氧离子。这时 $\equiv Si-O-Si \equiv + Na_2O \rightarrow \equiv Si-O^{Na^+}O^- - Si \equiv$ 。即 $Si-O-Si$ 网络中的桥氧被切断而出现非桥氧。 Na^+ 位于被切断的桥氧离子附近的网络外间隙中,作为玻璃整体来说是统计分布的,结构模型如图(1.1.2)所示。后续的研究还认为这种 R^+ 、 R^{2+} 离子在网络结构中具有一定的配位数,对统计分布于网络间隙的论点作了一定的补充。

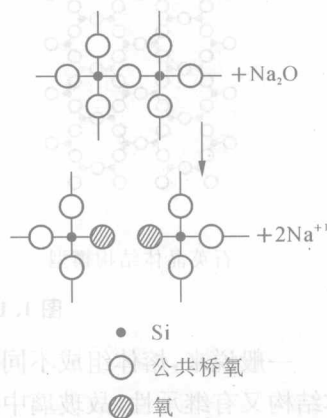


图 1.1.1 Na_2O 和 $Si-O$ 网络反应示意图

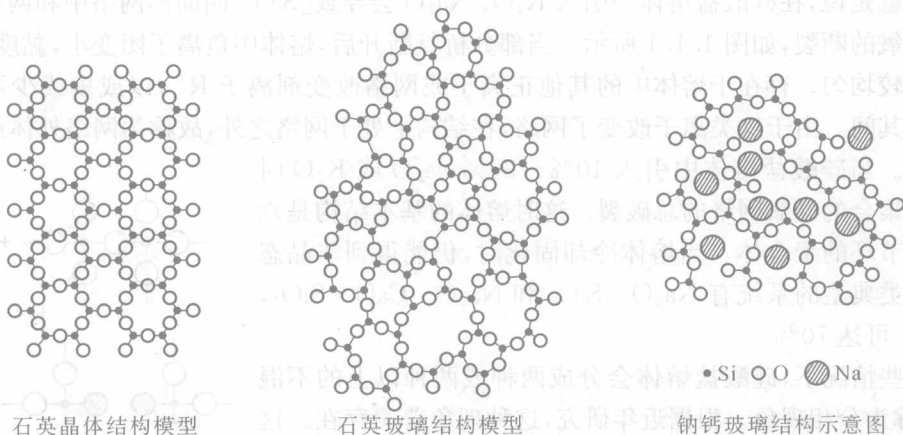


图 1.1.2 按无规则网络学说的玻璃结构模型示意图

一般说来,熔体组成不同(不同 O/Si 比),离子团的聚合程度也就不同。而玻璃结构对熔体结构又有继承性,故玻璃中的无规则网络也随玻璃的组成不同和网络被切断的程度不同而变化。它既可以是三维骨架,也可以是二维层状结构或一维链状结构,甚至还可能是大小不等的环状结构,也可能为多种不同结构的平衡共存。

从结晶化学的离子配位关系来分析,氧多面体相互间的连续排列,玻璃结构中的近程范围可以有一定程度的规则区域。根据金属离子在多面体间隙中的统计分布,以及玻璃的许多特性,如各向同性、物理性质随组成连续变化和没有固定熔点等,说明玻璃中离子的排列,总的来说是没有规则的。因此,无规则网络学说反映了玻璃内部结构近程有序,远程无序的特点。

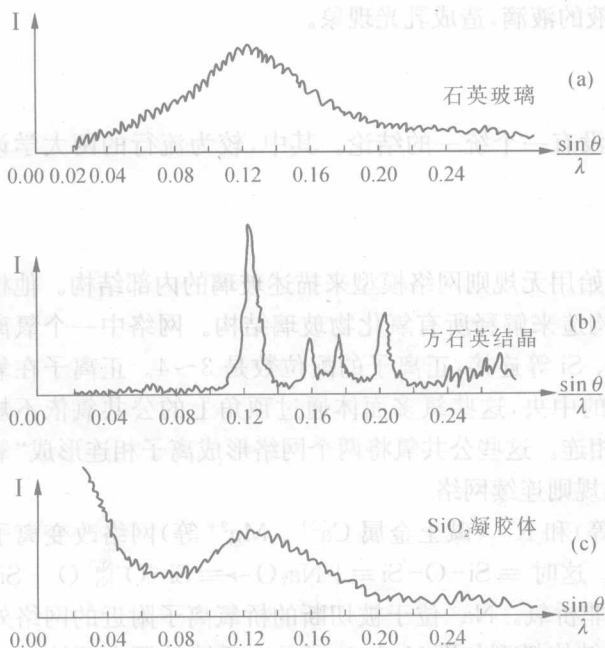


图 1.1.3 石英玻璃、方石英、硅胶的 X 射线衍射图谱

瓦伦(Warren)等经过 X 射线结构分析证实了无规则网络学说的假设。他们进行了石英玻璃、方石英、硅酸盐、 B_2O_3 和其他二元、三元系统玻璃的 X 射线光谱研究。图(1.1.3(a))中石英玻璃的衍射带是一条很宽的峰,图(1.1.3(b))中方石英有较清晰的衍射图案。石英玻璃的衍射图(1.1.3(a))和方石英的主谱线图(1.1.3(b))相一致。说明石英玻璃和方石英中的原子间距近似相等。如利用 X 射线衍射强度的测定结果,通过傅立叶(Fourier)解析法计算,可以求出原子的径向分布函数 $P(r)$ 。

根据不规则网络学说的假设,查氏提出了氧化物形成玻璃时所必须满足的四个条件:①每个氧离子最多可以和两个正离子相连;②正离子的配位数要小于 4,即包围中心正离子的氧离子的数目是 3~4;



③氧多面体共角,不共边、共面;④氧多面体至少有3个顶角与邻近氧多面体所共有。

根据离子键型划分的三种类型的氧化物中, SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_5 、 AsO_3 、 Sb_2O_3 等氧化物都能形成四面体配位,成为网络的基本结构单元,属于网络形成剂。 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 BaO 等氧化物,不能满足上述条件,其本身不能构成网络形成玻璃,只能作为网络改变剂参入玻璃结构。 Al_2O_3 、 TiO_2 等氧化物,配位数有4和6,有时可以在一定程度上满足以上条件形成网络,有时只能处于网络之外,成为网络改变剂,也称为中间剂。

2.2.2 微晶学说

最早在研究玻璃于软化温度下物理化学性质的变化中,发现了硅酸盐玻璃在淬冷过程中所引起的折射率变化,不能单纯用玻璃的内应力来解释,因而推断出这种变化应该和玻璃内部结构的变化有关。例如:将硅酸盐玻璃加热,测得的玻璃折射率和室温下所测得的折射率之差 Δn 随温度 t 的上升而增加;在 500°C 以前 $\Delta n-t$ 几乎呈直线关系,但在 $520^\circ\text{C}\sim 590^\circ\text{C}$ 之间,折射率突然变小,如图(1.1.4)所示。上述现象对不同玻璃都有一定的普遍性。此现象被解释为玻璃中存在着石英的“微晶”,上述折射率的变化温度范围正好和 β -石英 $\rightarrow\alpha$ -石英的多晶转变温度相符合。

这种学说和无规则网络学说不同,认为玻璃结构是一种不连续的原子集合体,称为“晶子”,分散在无定形介质中。对这种原子聚集体的大小和数量,原子排列的规则程度及其化学组成等,也出现了多种说法。

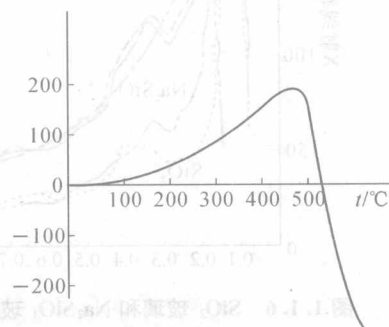


图 1.1.4 硅酸盐玻璃折射率和温度的变化曲线

随着X射线衍射、电子显微镜、核磁共振等其他探测仪器的发展,以及设备精密度的提高,人们对玻璃结构进行了更为深入的研究。把微晶看作是晶格极度变形了的有序区域分散在无定形介质之中的初期看法,有了新的认识。当设备的灵敏度提高到能观察玻璃在热处理过程中的XRD图谱的连续变化时,微晶学说又提出了新的见解。特别在和无规则网络学说平行发展的过程中,微晶学说吸取了连续网络学说中可以和本身结合的内容,加以补充提高,并推向了一个更新的水平。现在对微晶的认识是,晶格极不完整的、有序排列区域极微小的晶体,可以是 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ 、 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 等独立原子团,或组成一定的化合物和固熔体等微观多晶体,但还不具备真正晶体的固有特性。不同“微晶”的周围存在无序中间层,由微晶向无序区逐步过渡到另一种“微晶”这也就是近程有序和微观不均匀性的体现。

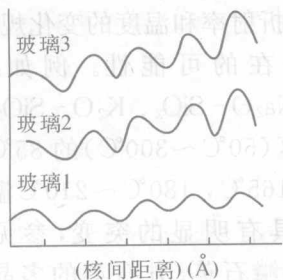


图 1.1.5 $\text{K}_2\text{O}-\text{Si}$ 系统玻璃的XRD 动径分布函数差

通过实验可以证实玻璃中微晶的存在。例如:哈弟列夫(Harteleiv)从三种 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的XRD图谱所构成的动径分布函数曲线,和 SiO_2 玻璃的动径分布函数曲线之差图(1.1.5)得出, K_2O 含量不同时,波峰位置不变。 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{K}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{O}$ 、 $\text{K}-\text{K}$ 原子核间距离也没有变化,证实了玻璃局部具有高的规则性。兰开许(Lnkesht)也用动径分布函数差的方法试验了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃,得出了同样的结果。波拉依、可许兹(Porai-Koshits)用动径分布函数的方法测定了 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统和 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃,找出了局部原子配位的高规则性。此外,他将 SiO_2 和 Na_2SiO_3 玻璃的X射线衍



射强度曲线的合成曲线与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃的X射线衍射强度曲线进行比较,二者完全一致,见图(1.1.6)。由此便证明了加和性,并得出了在 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃中,石英和偏硅酸钠微晶独立存在的结论。

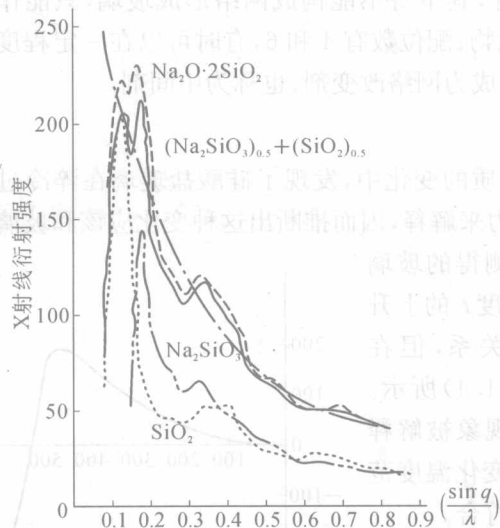


图 1.1.6 SiO_2 玻璃和 Na_2SiO_3 玻璃的 XRD 强度曲线之和,及其与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃实测曲线的比较

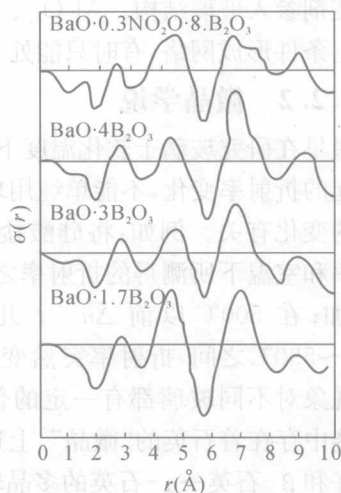


图 1.1.7 从 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的 XRD 图谱得出电子动径分布曲线

由于X射线探测精度的提高,克罗-摩(Krogh-Moe)通过XRD分析求出 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的电子动径分布曲线,见图(1.1.7)。由图可知,当含 BaO 量变化时,各衍射峰位置几乎不变。特别是在 $6.9\text{\AA}$ 的那样长距离上出现尖峰的现象,可以理解为在整体玻璃结构的局部地方原子配列具有相当高的规则性。同样方法也适用于 $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系统和 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃,它们分别在 $6.2\text{\AA}$ 和 $7\text{\AA}$ 以下具有衍射峰的存在,并且当组成变化时峰的位置不变。用电子密度分布函数对 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统进行解析,得出了在 $8\text{\AA}$ 范围内原子排列具有较高的规则性。

上述实验事实对玻璃结构的近程有序,以及微晶的组成、种类、大小、含量等予以进一步确定。同时,对于玻璃某些物理性质变化的规律,运用微晶理论可以得到比较满意的解释。

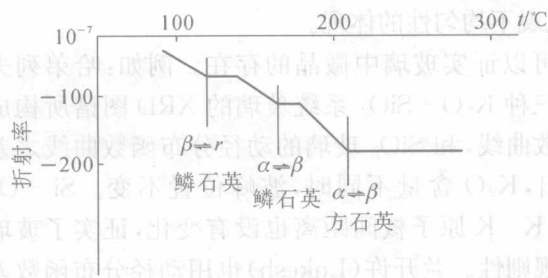


图 1.1.8 硅酸盐玻璃(含 SiO_2 76%)的折射率随温度变化的曲线

通过玻璃折射率和温度的变化规律,提出了微晶存在的可能性。例如:含 $\text{SiO}_2 > 70\%$ 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃,在低温区($50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$)的 $85^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$, $145^\circ\text{C} \sim 165^\circ\text{C}$, $180^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ 温度范围内折射率具有明显的突变,参见图(1.1.8),恰好和鳞石英、方石英的多晶转变温度相符合。



117° ~ 163° 180° ~ 230°
 γ -磷石英 $\longrightarrow$ β -磷石英 $\longrightarrow$ α -磷石英 β -方石英 $\longrightarrow$ α -方石英

由此推得玻璃中可以同时存在几种微晶。而且折射率的变化幅度与玻璃中 SiO_2 的含量有关。说明玻璃中微晶的数量将随着玻璃化学组成的改变而改变。

以上两种学说在各自提出的初期,都比较强调玻璃结构的某一方面。例如:无规则网络学说着重于玻璃结构的无序、连续、均匀和统计性;微晶学说则强调玻璃结构的微不均匀和有序性。随着研究的日趋深入,二者都有了较大的进展。无规则网络学说将离子配位方式和相应的晶体作了比较,指出了近程范围离子堆积的有序性。微晶学说也注意了微晶之间中间过渡层在玻璃中的作用。二者比较统一的看法是:玻璃具有近程有序,远程无序的结构特点。但在有序无序的比例和结构上还有争论。应该看到玻璃处于热力学不稳定状态,因此玻璃的不同成分,熔体形成条件和热历史对结构将产生影响。不能以局部的、特定条件下的结构来代表所有玻璃在任何条件下的结构状态。看来要把玻璃结构揭示清楚还必须做深入研究,才能运用玻璃结构理论指导生产实践,合成预期性能的玻璃,并为这类非晶态固体材料的应用开拓更为广泛的领域。

2.3 晶体的表面结构

由于晶体结构部分将在后面专门讲述,故此处主要讲述晶体的表面结构。因为固体材料表面质点的位置状况不同于内部,在表面力场的作用下使得其表面层的结构也不同于内部。固体的表面结构可以从微观质点的排列状态和表面几何状态这两个方面来描述。前者属于原子尺寸范围的超细结构,后者则为一般的显微结构。

表面力场的存在使得固体表面处于较高的能量状态。但系统总会通过各种途径来降低这部分过剩的能量,这就导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来晶格的畸变。这种过程可示意如图(1.1.9)。众所周知,液体总是力图形成球形表面来降低系统的表面能。而晶体由于质点不能自由流动,只能借助离子极化或位移来实现。这就造成了表面层与内部的结构差异。对于不同结构的物质,其表面力的大小和影响不同,因而表面结构的状态也就不尽相同。

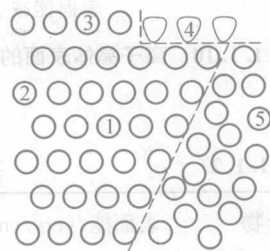


图 1.1.9 晶体表面及其内部质点排列的示意图

威尔(Weyl)等人基于结晶化学原理,研究了晶体表面结构,认为晶体质点间的相互作用,键强是影响表面结构的重要因素。

对于离子晶体,表面力的影响作用如图(1.1.10),处于表面层的负离子(X^-)只受到上下和内侧正离子(M^+)的作用,而外侧则是不饱和的。电子云将被拉向内侧的正离子一方面变形,使该离子诱导成偶极子,见图(1.1.10)。这样就降低了晶体表面的负电场。接着,表面层离子开始重排以使之在能量上稳定。为此,表面的负离子被推向外侧,正离子被拉向内侧,从而形成了表面双电层,如图(1.1.10)。与此同时,表面层中的离子间键性逐渐过渡为共价键性。结果,固体表面好像被一层负离子所屏蔽并导致表面层在组成上成为非化学计量的。图(1.1.11)是维尔威(Verwey)以氯化钠晶体为例所作的计算结果。可以看到,在 NaCl 晶体表面,最外层和次外层质点面网之间 Na^+ 离子间的距离为 $2.66\text{\AA}$,而 Cl^- 离子间的距离为



2.86 Å。因而形成一个厚度为 0.20 Å 的表面双电子层。此外,在真空中分解 MgCO_3 所制得的 MgO 粒子所呈现的相互排斥现象也可以作为一个实例。可以预期,对于其他由半径较大的负离子与半径较小的正离子所组成的化合物,特别是金属氧化物如 Al_2O_3 及 SiO_2 等也会具有相应的效应。也就是说,在这些氧化物的表面,可能大部分由氧离子组成,正离子则被氧离子所屏蔽。而产生这种变化的程度主要取决于离子的极化能力。由表(1.1.2)所示数据可见,在所列的化合物中, PbI_2 表面能最小(130 erg/cm^2), PbF_2 次之(900 erg/cm^2), CaF_2 最大(2 500 erg/cm^2)。这正是因为 Pb^{2+} 与 I^- 都具有较大的极化性能所致。当用极化性能较小的 Ca^{2+} 和 F^- 依次置换 PbI_2 中的 Pb^{2+} 和 I^- 时,相应的表面能和硬度则迅速增加。可以预料其相应的表面双电层厚度将会减小。

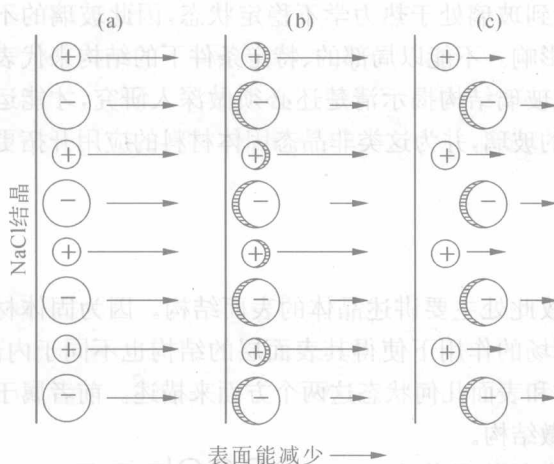


图 1.1.10 离子晶体表面的电子云变形和离子重排

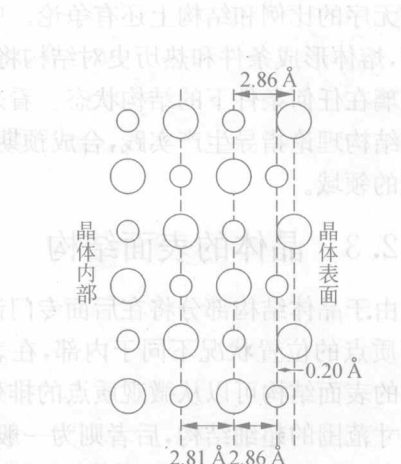
图 1.1.11 NaCl 表面层中 Na^+ 向里, Cl^- 向外移动并形成双电层

表 1.1.2

某些晶体中离子极化性能与表面能的关系

化合物	表面能/(erg/cm^2)	硬度	化合物	表面能/(erg/cm^2)	硬度
PbI_2	130	很小	BaSO_4	1 250	2.5~3.5
Ag_2CrO_4	575	2	SrSO_4	1 400	3~3.5
PbF_2	900	2	CaF_2	2 500	4

图(1.1.11)表明,NaCl 晶体表面最外层与次外层,以及次外层和第三层之间的离子间距(即晶面间距)是不相等的。说明,由于上述极化和重排作用引起了表面层的晶格畸变和晶胞参数的改变。而随着表面层晶格畸变和离子变形,又必将引起相邻的内层离子的变形和键力的变化,依此向内层扩展。但这种影响将随着向晶体内部的深入而递减。本森(Benson)等人计算了 $\text{NaCl}(100)$ 面的离子极化递变情况如图(1.1.12)所示。图中正号表示离子垂直于晶面向外侧移动,负号则相反。箭头的大小和方向示意的表示相应离子的极化电矩。可见,在靠近晶体表面约 5 个离子层的范围内,正负离子都有不同程度的变形和位移。负离子(Cl^-)总体趋于向外位移;正离子(Na^+)则依第一层向内,第二层向外交替地位移。与此相应的正、负离子间的作用键强也沿着从表面向内不同方向交替地增强和减弱;离子间距离交替地缩短和变



长。因此,与晶体内部相比,表面层离子排列的有序程度降低了,键强数值分散了。不难理解,对于一个具体的理想晶体,应该具有一个或几个取决于晶格取向的确定的键强数值。然而在接近晶体表面的若干原子层内,由于化学成分、配位数和有序程度的变化,其键强数值将会变得分散,将分布在一个较宽的数值范围内。这种影响可以用键强 B 对导数 dN/dB (N 为键数目) 来作图,所得的分布曲线示于图(1.1.13)。对于理想晶体(或大晶体),曲线将是很陡峭的,而对于表面部分(或微细粉体),曲线则会变得十分平坦。

上述晶体表面结构的概念,可以较为方便地用以阐明许多与表面有关的性质,如烧结性、表面活性和润湿性,等等。同时也可以应用低能电子衍射(LEED)等实验方法,直接测得晶体表面的超细结构。图(1.1.14)是用离子轰击,并经 $700^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 超高真空退火方法净化的硅(100)面,用低能电子衍射测得的表面结构模型。由图可见,外表面第一层 Si 原子是每两个成对排列,并不同于内层原子的排列情况;而且自表面起的 5 个原子层内,层间距 d 比晶体内部的正常值缩小了。

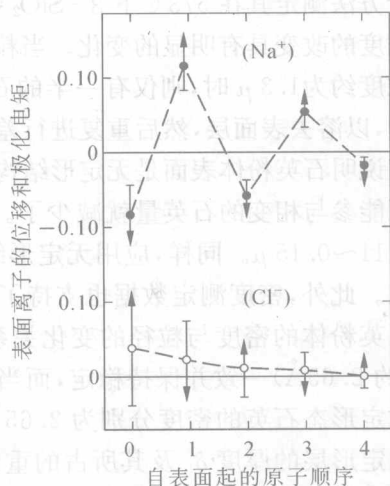


图 1.1.12 NaCl(100)面的离子位移

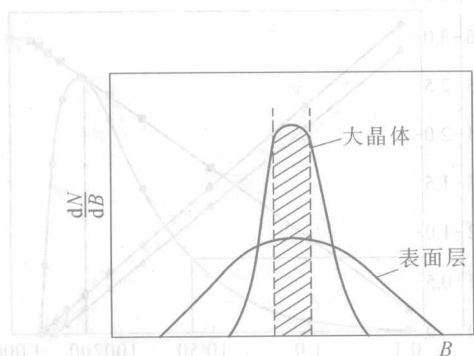


图 1.1.13 键强分布曲线

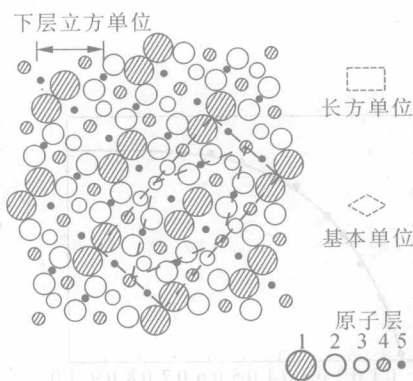


图 1.1.14 硅(100)面的超细结构

2.4 粉体的表面结构

粉体一般是指微细的固体粒子集合体。它具有极大的比表面积,因此表面结构状态对粉体性质有着决定性的影响。硅酸盐材料生产中,通常把原料加工成微粒以便于成型和高温反应的进行。

粉体在制备过程中,由于反复地破碎,所以不断形成新的表面。而表面层离子的极化变形和重排也使表面晶格畸变,有序性降低。因此,随着粒子的微细化,比表面积增大,表面结构的有序程度受到愈来愈强烈的扰乱,并不断向颗粒深部扩展。最后使粉体表面结构趋于无定形化。基于 XRD、电镜、红外、热分析和其他物理化学分析法对粉体表面结构所作的研究测定,提出了两种不同的模型。一种认为粉体表面是无定形结构;另一种认为粉体表面层是粒度极



小的微晶结构。

对于性质相当稳定的石英矿物,曾进行过许多研究。例如:把经过粉磨的 SiO_2 ,用差热分析方法测定其在 573°C 下 $\beta\text{-SiO}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-SiO}_2$ 的相变时发现,相应的相变吸热峰面积随 SiO_2 粒度的改变具有明显的变化。当粒度减小到 $5\sim 10\mu$ 时,发生相转变的石英量显著减少。当粒度约为 1.3μ 时,则仅有一半的石英发生上述的相转变。但是若将上述石英粉末用 HF 处理,以溶去表面层,然后重复进行差热分析测定,则发现参与上述相变的石英量增加到 100%。这说明石英粉体表面是无定形结构。因此随着粉体颗粒变细,表面无定形层所占的比例增加,可能参与相变的石英量就减少了。据此,可以按热分析的定量数值,估计其表面层厚度约为 $0.11\sim 0.15\mu$ 。同样,应用无定形结构模型也可以阐明粉体的 XRD 谱线强度明显减弱的现象。此外,密度测定数据也支持了关于无定形结构的观点。图(1.1.15)是在空气中粉碎的石英粉体的密度与粒径的变化关系。可以看出,当粒径大于 0.5mm 时,石英密度与正常值(约 2.65g/cm^3)一致并保持稳定,而当粒径小于 0.5mm 后,密度则迅速减小。由于晶体石英和无定形态石英的密度分别为 2.65 和 2.203,则可以从实测的石英粉体密度值,计算出表面无定形层的厚度 δ_1 及其所占的重量百分率,这些结果示于图(1.1.16)。由图可见,无定形层含量和粉体密度均随粒径呈线性变化,而表面无定形层厚度则在某一粒径范围内呈现极值。即当粒径为 200μ 左右,表面无定形层最厚,继续增大粒径,无定形层就迅速减薄以至消失。这与粉状物料通常在达到某一比表面值(约 $1\text{m}^2/\text{g}$)后,便会显示出与活性有联系的种种特征的这一事实,可能是相关联的。

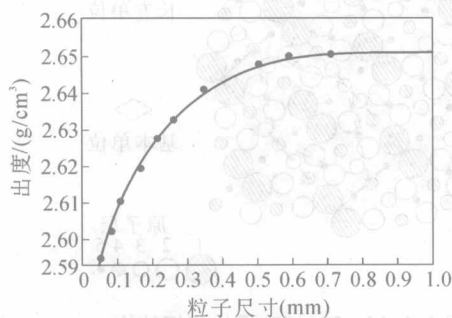


图 1.1.15 粉碎石英的密度与粒径的关系
(在空气中)

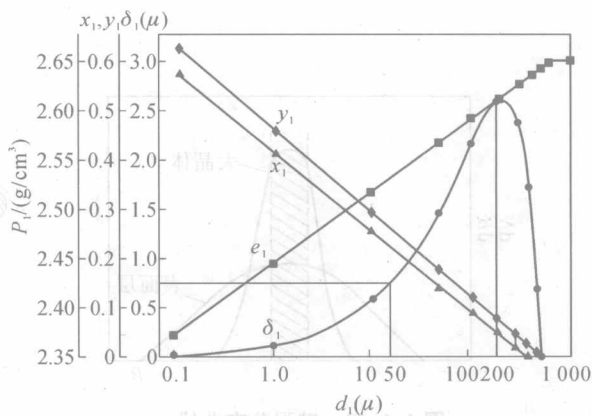


图 1.1.16 石英粉碎时的无定形化

x_1, y_1 —分别是无定形质的重量和体积百分率;
 δ_1 —表面无定形层厚度; e_1 —密度; d_1 —粒径

对粉体进行更精确的 X 射线和电子衍射研究发现,其 X 射线谱线不仅强度减弱而且宽度明显变宽。因此认为粉体表面并非无定形态,而是覆盖了一层尺寸极小的微晶体,既表面是呈微晶化状态。由于微晶体的晶格是严重畸变的,晶格常数不同于正常值,而且十分分散;这使得其 XRD 谱线明显变宽。此外,在对磷石英粉体表面的易溶层进行的 XRD 测定表明,它并不是无定形态,在润湿热测定中也发现其表面层存留有硅醇基团。

上述两种观点都得到了实验结果的支持,看似有矛盾,但如果把微晶体看作是晶格极度变形了的微小晶体,那么,它的有序范围显然也是很有限的。反之,无定形固体也远不像液



体那样具有流动性。因此这两个观点与玻璃结构上的网络学说或许可以相比拟。如果是这样,那么,二者之间就可能不再会是截然对立的了。

2.5 玻璃的表面结构

玻璃也同样存在着表面力场,其作用影响与晶体相类似。而且由于玻璃比相同组成的晶体具有更大的内能,表面力场的作用往往更为明显。

从熔体转变为玻璃体是一个连续的过程,但却伴随着表面成分的不断变化,使之与内部显著不同。这是因为玻璃中各成分对表面自由焓的贡献不同。为了保持最小的表面能,各成分将按其对应表面自由焓的贡献能力自发地转移和扩散。其次,在玻璃成型和退火过程中,碱、氟等易挥发组分自表面挥发损失。因此,即使是新鲜的玻璃表面,其化学成分、结构也会不同于内部。这种差异可以从表面折射率、化学稳定性、结晶倾向以及强度等性质的观测结果得到证实。

对于含有较高极化性能的离子如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{2+} 、 Cd^{2+} 等的玻璃,其表面结构和性质会明显受到这些离子在表面的排列取向状况的影响。这种作用本质上也是极化问题。例如:铅玻璃,由于铅原子最外层有 4 个价电子(6S^{2+} 、 6P^{2+})。当形成 Pb^{2+} 时,因最外层尚有两个电子,对接于它的 O^{2-} 离子产生斥力,致使 Pb^{2+} 离子的作用电场不对称,即与 O^{2-} 离子相斥一方的电子云密度减少,在结构上近似于 Pb^{2+} 。而相反一方则因电子云密度增加而近似的呈 Pb^{2+} 状态。这可以视作为 Pb^{2+} 离子按 $\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 1/2\text{Pb}^{4+} + 1/2\text{Pb}$ 方式被极化变形。在不同条件下,这些极化离子在表面取向不同,则表面结构和性质也不相同。在常温时,表面极化离子的电矩通常是朝内部取向以降低其表面能,因此常温下铅玻璃具有特别低的吸湿性。但随温度升高,热运动破坏了表面极化离子的定向排列,故铅玻璃呈现正的表面张力温度系数。图(1.1.17)为分别用 0.5M 的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 盐溶液处理过的钠钙硅酸盐玻璃粉末,在室温、98% 相对湿度的空气中的吸水速率曲线。可以看到,不同极化性能的离子进入玻璃表面后,对表面结构和性质的影响。

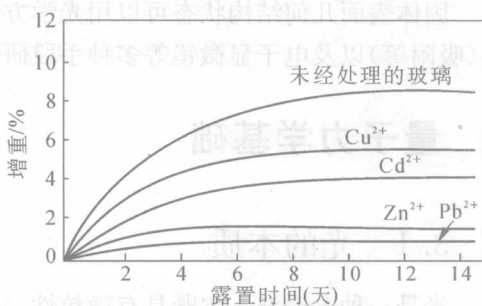


图 1.1.17 表面处理对钠钙硅酸盐玻璃吸水速率的影响

应该指出,以上讨论的各种表面结构状态都是指“清洁”、平坦的表面而言。因为只有清洁、平坦表面才能真实地反映表面的超细结构。这种表面可以用真空加热、镀膜、离子轰击或其他物理和化学方法处理而得到。但是实际的固体表面通常都是被“污染”了的。这时,其表面结构状态和性质则与玷污的吸附层性质密切相关。

2.6 固体表面的几何结构

实验观测表明,固体实际表面通常是不平坦的。应用精密干涉仪检查发现,即使是完整解理的云母表面也存在着从 $20 \sim 1000 \text{ \AA}$,甚至达到 $2000 \text{ \AA}$ 的不同高度的台阶。从原子尺度看,这无疑是很粗糙的。因此,固体的实际表面是不规则而粗糙的,存在着无数台阶、裂缝和凹凸不平的峰谷。这些不同的几何状态同样会对表面性质产生影响,其中最重要的是表面粗糙度