

无机材料科学理论 及其性能研究

范瑞明 郭春芳 冯 勋 编著



WUJI CAILIAO KEXUE LILUN
JI QI XINGNENG YANJIU

中国原子能出版社

无机材料科学理论 及其性能研究

范瑞明 郭春芳 冯 勋 编著



中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机材料科学理论及其性能研究 / 范瑞明, 郭春芳,
冯勋编著. — 北京: 中国原子能出版社, 2019. 4
ISBN 978-7-5022-9772-5

I. ①无… II. ①范… ②郭… ③冯… III. ①无机材
料—研究 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 082478 号

内 容 简 介

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,与国民经济建设、国防建设和人民生活密切相关。作为科技进步的核心,材料还反映着一个国家的科学技术和工业水平。本书对无机材料科学理论及其性能进行了研究,主要内容包括:晶体结构与晶体结构缺陷、熔体与非晶态固体、材料的表面与界面现象、材料系统中的相平衡与相图、固体物质的扩散与固相反应、物质的相变与烧结过程、无机材料的力学性能、无机材料的热学性能、无机材料的光学性能、无机材料的电学性能、无机材料的磁学性能等。本书论述严谨,条理清晰,是一本值得学习研究的著作。

无机材料科学理论及其性能研究

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)
责任编辑 张 琳
责任校对 冯莲凤
印 刷 三河市铭浩彩色印装有限公司
经 销 全国新华书店
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 18.25
字 数 444 千字
版 次 2019 年 7 月第 1 版 2019 年 7 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5022-9772-5 定 价 73.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn> E-mail: atomep123@126.com
发行电话: 010-68452845 版权所有 侵权必究

前 言

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,与国民经济建设、国防建设和人民生活密切相关。作为科技进步的核心,材料还反映着一个国家的科学技术和工业水平。可以说,没有先进的材料,就没有先进的工业、农业和科学技术。材料的制造与使用经历了由简单到复杂、由以经验为主到以科学认识为基础的发展过程。材料的发展导致时代的变迁,推动着人类的物质文明和社会进步。

“材料科学”是 20 世纪 60 年代提出的概念。材料科学作为一门交叉学科,涉及物理、化学、工程等众多领域,由于研究的对象不同,化学方面的内容又分为高分子化学和无机材料化学。无机材料化学作为材料科学的一个极重要的分支,在材料学飞速发展的今天,有着良好的发展前景和重要的研究意义。

无机材料科学是一门多学科相互交叉的新兴科学。无机材料是人类认识和应用最早的材料,传统的无机材料主要以陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料等硅酸盐材料为主,是工业和基本建设所必需的基础材料。无机新材料是现代新技术、新兴产业和传统工业技术改造的物质基础,也是发展现代军事技术和生物医学的必要物质条件。

近几十年来,随着物理学的发展,对材料性能的研究越来越受到重视,研究材料的性能必须要掌握材料的物理性能,了解材料的物理性能对于设计新材料、改进材料制备工艺、延长材料的使用寿命具有重要的意义。电子工业、空间科学、计算机技术、核技术、激光技术、高能电池、太阳能利用等领域的迅速发展,更是对无机材料性能提出了各种新的要求,并促进了对无机材料的进一步研究与发展。本书从无机化学基本理论出发,探究了无机材料的各种性能,从而为认识和改进无机材料的性能以及设计、生产、研究、开发新型无机材料提供必备的科学基础。

本书内容分为 12 章。第 1 章对无机材料进行简单介绍,第 2 章~第 7 章重点对晶体结构与晶体结构缺陷、熔体与非晶态固体、材料的表面与界面现象、材料系统中的相平衡与相图、固体物质的扩散与固相反应、物质的相变与烧结过程等无机化学的相关理论进行分析研究,第 8 章~第 12 章分别对无机材料的力学性能、热学性能、光学性能、电学性能、磁学性能等展开分析。本书在内容上,较全面地涵盖了无机材料的科学理论和性能,由浅入深,深广度适中,重点突出,普适性强。

本书在编撰的过程中参考了大量书籍,吸取了许多人的宝贵经验,在此向这些文献

的作者表示敬意。由于无机材料是一门迅速发展的学科,新知识、新方法、新技术不断涌现,加之作者的水平和所收集的资料有限,书中难免存在疏漏和不足之处,殷切希望广大读者批评指正。

作者

2019 年 2 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 无机材料的分类与特点	1
1.2 无机材料的地位与作用	5
1.3 无机材料的研究与发展	8
第 2 章 晶体结构与晶体结构缺陷	12
2.1 非金属单质晶体结构	12
2.2 无机化合物晶体结构	16
2.3 硅酸盐晶体结构	24
2.4 晶体结构缺陷	39
第 3 章 熔体与非晶态固体	54
3.1 熔体的结构与性质	54
3.2 玻璃的形成	61
3.3 玻璃的通性	69
3.4 玻璃的结构	71
第 4 章 材料的表面与界面现象	80
4.1 固体的表面	80
4.2 固体的界面行为	90
4.3 晶界	103
4.4 黏土—水系统胶体化学	106
第 5 章 材料系统中的相平衡与相图	112
5.1 相平衡及其研究方法	112
5.2 单元系统相图	117

5.3	二元系统相图	122
5.4	三元系统相图	127
第 6 章	固体物质的扩散与固相反应	138
6.1	扩散现象	138
6.2	扩散的微观本质	142
6.3	固相反应的类型与特点	146
6.4	固相反应机理	148
6.5	固相反应动力学	153
第 7 章	物质的相变与烧结过程	161
7.1	相变的分类	161
7.2	液—固相变过程	163
7.3	液—液相变过程	173
7.4	烧结的基本概念	176
7.5	固相烧结	180
7.6	液相烧结	185
第 8 章	无机材料的力学性能	190
8.1	应力与应变分析	190
8.2	无机材料的弹性形变	192
8.3	无机材料中晶相的塑性形变	207
8.4	高温下玻璃相的黏性流动	210
8.5	无机材料的硬度	211
8.6	无机材料的超塑性	216
第 9 章	无机材料的热学性能	218
9.1	无机材料的热容	218
9.2	无机材料的热膨胀	224
9.3	无机材料的热传导	229
9.4	无机材料的热稳定性	234
第 10 章	无机材料的光学性能	238
10.1	无机材料的透光性	238

10.2	光的反射和材料的光泽·····	246
10.3	无机材料的乳浊性·····	248
10.4	无机材料的颜色·····	248
第 11 章	无机材料的电学性能 ·····	251
11.1	电导的物理现象·····	251
11.2	离子电导·····	252
11.3	电子电导·····	258
11.4	玻璃态电导·····	261
11.5	无机材料的电导·····	262
11.6	超导体·····	264
第 12 章	无机材料的磁学性能 ·····	268
12.1	物质的磁性·····	268
12.2	磁畴与磁滞回线·····	274
12.3	铁氧体磁性材料·····	278
参考文献	·····	280

第1章 绪 论

无机材料是除金属材料、高分子材料以外所有材料的总称,它是由硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、锆酸盐、硼酸盐等原料和(或)氧化物、氮化物、硫化物、硅化物、碳化物、硼化物、卤化物等原料经一定的工艺制备而成的材料。作为传统工业技术改造和现代高新技术、新兴产业以及发展现代国防和生物医学所不可缺少的重要组成部分,无机材料已经被广泛应用于化工、冶金、信息、通讯、能源、环境、生物、空间、军事、国防等多个领域。

1.1 无机材料的分类与特点

1.1.1 无机材料的分类

无机材料种类繁多,用途各异,通常将无机材料分为传统的和新型的无机材料两大类。传统的无机材料是工业和基本建设所必需的基础材料。新型材料的出现体现了无机材料学科近几十年取得的重大成就,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。

1. 传统无机材料

传统无机材料又称为硅酸盐材料,是指以二氧化硅及其硅酸盐化合物为主要成分制成的材料,主要有陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四种。此外,搪瓷、铸石(辉绿岩、玄武岩等)、非金属矿(云母、石棉、大理石等)、磨料、碳素材料也属于传统的无机材料。

(1) 陶瓷

传统陶瓷即普通陶瓷,是指以黏土为主要原料与其他天然矿物原料经过粉碎混练、成形、煅烧等过程而制成的各种制品。包括日用陶瓷、建筑陶瓷、化工陶瓷、卫生陶瓷、电瓷以及其他工业用陶瓷。

根据陶瓷坯体结构及其基本物理性能的差异,陶瓷制品可分为陶器和瓷器。陶器包括粗陶器、普陶器和细陶器。陶器的坯体结构较疏松,致密度较低,有一定吸水率,断口粗糙无光,没有半透明性,断面成面状或贝壳状。

陶瓷因历史最悠久,应用甚为广泛,故国际上常称之为陶瓷材料。

(2) 玻璃

玻璃是由熔体过冷所制得的非晶态材料。普通玻璃是指采用天然原料,能够大规模生产的玻璃,包括日用玻璃、建筑玻璃、微晶玻璃、光学玻璃和玻璃纤维等。

①根据其形成网络的组分不同,玻璃可分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等。

②根据其网络形成体不同,玻璃分为二氧化硅、三氧化硼和五氧化磷。

(3) 水泥

水泥是指加入适量水后可成塑性浆体,既能在空气中硬化又能在水中硬化,并能够将砂、石等材料牢固地胶结在一起的细粉状水硬性材料。水泥的种类很多,已达百余种。

①按其所含的主要水硬性矿物,水泥可分为硅酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥以及以工业废渣和地方材料为主要组分的水泥。

②按其用途和性能,水泥可分为通用水泥、专用水泥和特性水泥三大类。通用水泥为大量土木工程所使用的一般用途的水泥,如普通硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥和复合硅酸盐水泥等;专用水泥指有专门用途的水泥,如油井水泥、砌筑水泥等;特性水泥则是某种性能比较突出的一类水泥,如抗硫酸盐硅酸盐水泥、快硬硅酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥、中热硅酸盐水泥、自应力铝酸盐水泥等。

(4) 耐火材料

耐火材料是指耐火度不低于 1580°C 的专门为高温技术服务的无机非金属材料。尽管各国对其定义不同,但基本含义是相同的,即耐火材料是用作高温窑炉等热工设备的结构材料,以及用作工业高温容器和部件的材料,它能承受相应的物理化学变化及机械作用。

大部分耐火材料是以天然矿石(如耐火黏土、硅石、菱镁矿、白云母等)为原料制造的。采用某些工业原料和人工合成原料(如工业氧化铝、碳化硅、合成莫来石、合成尖晶石等)制备耐火材料已成为一种发展趋势。

耐火材料种类很多,通常按其共性与特性划分类别。

①按材料矿物组成,可分为氧化硅质、硅酸铝质、镁质、白云石质、橄榄石质、尖晶石质、含碳质、含锆质耐火材料及特殊耐火材料,这是一种常用的基本分类方法。

②也常按材料的制造方法、材料的性质、材料的形状尺寸及应用等来分类。按其制造方法可分为天然矿石和人造制品;按其形状可分为块状制品和不定形耐火材料;按其热处理方式可分为不烧制品、烧成制品和熔铸制品;按其耐火度可分为普通、高级及特级耐火制品;按化学性质可分为酸性、中性及碱性耐火材料;按其密度可分为轻质及重质耐火材料;按制品的形状和尺寸可分为标准砖、异型砖、特异型砖、管和耐火器皿等。还可按其应用分为高炉用、水泥窑用、玻璃窑用、陶瓷窑用耐火材料等。

2. 新型无机材料

自 20 世纪 40 年代以来,随着新技术的发展,除上述传统无机材料以外陆续涌现出一系列应用于高性能领域的先进无机材料,也称新型无机材料。新型无机材料是用氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、硫化物、硅化物以及各种无机非金属化合物经特殊的先进工艺制成的材料。主要包括新型陶瓷、特种玻璃、人工晶体、半导体材料、薄膜材料、无机纤维、多孔材料等。

(1) 新型陶瓷

新型陶瓷(又称为特种陶瓷)是指以精制的高纯天然无机物或人工合成的无机化合物为原料,采用精密控制的制造加工工艺烧结,具有优异特性,主要用于各种现代工业及尖端科学技

术领域的高性能陶瓷。

新型陶瓷包括结构陶瓷和功能陶瓷。

①结构陶瓷。指已具有优良的力学性能(高强度、高硬度、耐磨损)、热学性能(抗热冲击、抗蠕变)和化学性能(抗氧化、抗腐蚀)的陶瓷材料,主要应用于高强度、高硬度、高刚性的切削刀具和要求耐高温、耐腐蚀、耐磨损、耐热冲击等的结构部件,包括氮化硅系统、碳化硅系统和氧化锆系统、氧化铝系统的高温结构陶瓷等。

②功能陶瓷。指利用其电、磁、声、光、热等直接效应和耦合效应所提供的一种或多种性质来实现某种使用功能的陶瓷材料,主要包括装置瓷(即电绝缘瓷)、电容器陶瓷、压电陶瓷、磁性陶瓷(又称为铁氧体)、导电陶瓷、超导陶瓷、半导体陶瓷(又称为敏感陶瓷)、热学功能陶瓷(热释电陶瓷、导热陶瓷、低膨胀陶瓷、红外辐射陶瓷等)、化学功能陶瓷(多孔陶瓷载体等)、生物功能陶瓷等。

(2)特种玻璃

特种玻璃(又称为新型玻璃)是指采用精制、高纯或新型原料,通过新工艺在特殊条件下或严格控制形成过程制成的具有特殊功能或特殊用途的非晶态材料,包括经玻璃晶化获得的微晶玻璃。它们是在普通玻璃所具有的透光性、耐久性、气密性、形状不变性、耐热性、电绝缘性、组成多样性、易成形性和可加工性等优异性能的基础上,通过使玻璃具有特殊的功能,或将上述某项特性发挥至极点,或将上述某项特性置换为另一种特性,或牺牲上述某些性能而赋予某项有用的特性之后获得的。

特种玻璃包括二氧化硅含量在85%以上或55%以下的硅酸盐玻璃、非硅酸盐氧化物玻璃(硼酸盐、磷酸盐、锗酸盐、碲酸盐、铝酸盐及氧氮玻璃、氧碳玻璃等)以及非氧化物玻璃(卤化物、氮化物、硫化物、硫卤化物、金属玻璃等)等。根据用途不同,特种玻璃分为防辐射玻璃、激光玻璃、生物玻璃、多孔玻璃和非线性光学玻璃等。

(3)人工晶体

人工晶体指采用精密控制的人工方法合成和生长的具有多种独特物理性能的无机功能单晶材料,主要用于实现电、光、声、热、磁、力等不同能量形式的交互作用的转换。

人工晶体可按不同方法进行分类:

①按化学分类,可分为无机晶体和有机晶体(包括有机—无机复合晶体)等。

②按生长方法分类,可分为水溶性晶体和高温晶体等。

③按形态(或维度)分类,可分为块体晶体、薄膜晶体、超薄层晶体和纤维晶体等。

④按其物理性质(功能)分类,可分为半导体晶体、激光晶体、非线性光学晶体、光折变晶体、电光晶体、磁光晶体、声光晶体、闪烁晶体等。

(4)半导体材料

半导体材是指其电阻率介于导体和绝缘体之间,数值一般在 $10^4 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内,并对外界因素,如电场、磁场、光温度、压力及周围环境气氛非常敏感的材料。

半导体材料的种类繁多,可按不同方法进行分类:

①按其成分分类,可分为由同一种元素组成的元素半导体和由两种或两种以上元素组成的化合物半导体。

②按其结构分类,可分为单晶态、多晶态和非晶态。

③按物质类别分类,可分为无机材料和有机材料。

④按其形态分类,可分为块体材料和薄膜材料。

⑤按其性能分类,多数材料在通常状态下就呈半导体性质,但有些材料需在特定条件下才表现出半导体性能。

(5) 薄膜材料

薄膜材料(也称无机涂层)是相对于体材料而言,指采用特殊的方法,在体材料的表面沉积或制备的一层性质与体材料性质完全不同的物质层,从而具有特殊的材料性能或性能组合。

按其功能特性,薄膜材料可分为:

①半导体薄膜。主要有半导体单晶薄膜、薄膜晶体管、太阳能电池、场致发光薄膜等。

②电学薄膜。包括集成电路(IC)中的布线、透明导电膜、绝缘膜、压电薄膜等。

③信息记录用薄膜,如磁记录材料、巨磁电阻材料、光记录元件材料等。

④各种热、气敏感薄膜。

⑤光学薄膜,包括防反射膜、薄膜激光器等。

(6) 无机纤维

纤维是指长径比非常大、有足够高的强度和柔韧性的长形固体。纤维不仅能作为材料使用,而且还作为原料和辅助材料,用来制作纤维增强复合材料。

根据化学键特征,纤维可分为无机、有机、金属三大类。其中,无机纤维又可以有不同的分类:

①按材料来源分类,可分为天然矿物纤维和人造纤维。

②按化学组成分类,可分为单质纤维(如碳纤维、硼纤维等)、硬质纤维(如碳化硅纤维、氮化硅纤维等)、氧化物纤维(如石英纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维等)、硅酸盐纤维(如玻璃纤维、陶瓷纤维和矿物纤维等)。

③按晶体结构分类,可分为晶须(根截面直径约 $1\sim 20\ \mu\text{m}$,长约几厘米的发形或针状单晶体)、单晶纤维和多晶纤维。

④按应用分类,还可分为普通纤维、光导纤维、增强纤维等。

其中玻璃光导纤维和先进复合材料用无机增强纤维现已在现代高科技领域发挥着重要作用。

(7) 多孔材料

多孔材料是指具有很高孔隙率和很大比表面积的一类材料。

按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的定义,多孔材料可以按其孔径分为三类:小于 $2\ \text{nm}$ 为微孔; $2\sim 50\ \text{nm}$ 为介孔;大于 $50\ \text{nm}$ 为大孔,有时也将小于 $0.7\ \text{nm}$ 的微孔称为超微孔材料。

多孔材料由于具有较大的吸附容量和许多特殊的性能,而在吸附、分离、催化等领域得到广泛的应用。近年来,微观有序多孔材料以其种种特异的性能引起了人们的高度重视。多孔材料包括各种无机气凝胶、有机气凝胶、多孔半导体材料、多孔金属材料等,其共同特点是密度小,孔隙率高,比表面积大,对气体有选择性透过作用。

1.1.2 无机材料的特点

可以从多个方面分析无机材料的特点:

第一,晶体结构方面。无机材料中质点间结合力主要为离子键、共价键或离子—共价混合键。这些化学键所具有高键能、高键强、大极性的特点,赋予这类材料高熔点、高强度、耐磨损、高硬度、耐腐蚀和抗氧化的基本属性,同时具有宽广的导电性、导热性和透光性以及良好的铁电性、铁磁性和压电性,举世瞩目的高温超导性也是在这类材料上发现的。

第二,化学组成方面。随着无机新材料的发展,无机材料已不局限于硅酸盐,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。

第三,形态和显微结构方面。逐步趋于多样化,薄膜(二维)、纤维(一维)、纳米(零维)材料、多孔材料、单晶和非晶材料占有越来越重要的地位。

第四,合成与制备方面。为了取得优良的材料性能,新型无机材料在制备上普遍要求高纯度、高细度的原料,并在化学组成、添加物的数量和分布、晶体结构和材料微观结构上能精确加以控制。

1.2 无机材料的地位与作用

传统无机材料是工业和基本建设所必需的基础材料,新型无机材料则是现代高新技术、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重要部分,它本身也被视为当代新技术的核心而普遍受到重视。

1.2.1 促进科学技术的发展

无机材料在科学技术发展中占有十分重要的地位。无机新材料是新技术发展的关键所在。因此,它本身也被视为当代新技术的重要组成部分而普遍受到重视。

1. 微电子技术

发展超大规模集成电路是国际微电子技术竞争的一个焦点。随着电路的集成密度增大,硅基片和外延片必须具有更低的缺陷密度及更高的结构和组成均匀性。因此,高度完整和高度均匀的大尺寸(200 mm以上)单晶和外延薄膜的制备是未来微电子技术发展中所必须首先解决的问题。为适应集成电路封装技术向多片立体式发展,介电常数低、介电损耗低和导热性好的新型陶瓷封装材料就成为研究中的一个重要方面。

2. 激光技术

激光振荡最初是在红宝石晶体中发现的。迄今,无机晶体和半导体仍在激光工作物质中占

据重要地位。用于激光调制、偏转、隔离、光频转换,光信息处理的电光、声光、磁光和非线性光学晶体绝大部分也属无机新材料。近来研制成功的无机激光技术晶体,例如大功率固体激光器、可调谐激光晶体、新型非线性光学晶体、量子阱材料等都是激光技术的最新成就和发展方向。

3. 光纤技术

低损耗无机光纤的应用开辟了现代通信技术和传感技术的新纪元。通信技术中逐步用光纤通信代替电缆和微波通信。为了提高信息容量,扩展无中继距离,光纤通信正从多模转向单模,光纤材料从熔融石英(理论损耗极限为 0.1 dB/km)转向氟化物(理论损耗极限 0.001 dB/km),信号波长也将相应地从 1.55 μm 以下转向 2~10 μm 。为实现这新一代光纤通信系统,必须对新型光纤激光器、探测器、调制器等无机新材料和器件以及相关的科学与工程问题开展系统的研究。

4. 光电子技术

光电子技术是由光学与电子学相结合而形成的一门崭新的科学技术,以实现光信息的产生、传输、检测、转换、显示、存储和处理为应用目标,从而发挥以光作为信息载体所具有的容量大、速度快和可靠性高的优点。光电子技术的基础技术是微电子技术、激光技术、光纤技术和计算机技术,它对无机新材料的依赖是不言而喻的。就其未来发展而言,在半导体芯片上集成光、电器件的光电子集成技术和在无机介质基片上集成光学、电光、声光等元器件的光集成技术,尤有重要的意义。

5. 高温超导技术

氧化物陶瓷的高温超导性是几十年来物理学和无机材料科学的最重大的突破之一。新的陶瓷高温超导材料正在不断地涌现,性能也在不断地提高。随着氧化物超导理论、新材料探索、材料制备科学与工程等诸方面研究的深入,高温超导技术会成为一门实用的新技术。

6. 空间技术

无机新材料的应用对空间技术的发展也发挥着重要作用。从第一艘宇宙飞船起就采用以无机新材料制成的隔热瓦、涂覆碳化硅的热解碳/碳复合材料等;高温、高强弦窗玻璃及各种温控涂层也普遍用于各种空间飞行器。其他高温陶瓷、陶瓷复合材料等新型空间结构材料也正在迅速发展之中。

1.2.2 推动工业及社会的进步

无机材料对建立和发展新技术产业、改造传统工业、节约资源、节约能源和发展新能源都起着十分重要的作用。

1. 建立和发展新产业

以微电子技术为基础的电子工业每年需要大量的半导体材料、电子陶瓷和压电晶体。而

无机材料科学与工程对上述新技术产业的建立与发展无疑做出了重要的贡献。这些新技术产业所需的品种繁多的半导体、功能陶瓷、人工晶体和特种玻璃及其器件等,我国大部分都能生产,甚至在个别品种上我国还处于领先地位。

2. 改造传统工业

新型无机材料在改造传统工业方面占有重要的战略地位。

①以高温结构陶瓷为例。陶瓷材料传统上被认为是脆性的,作为机械部件是不可想象的。但事实上经过近几十年的研究,陶瓷的强度和韧性已有大幅度的提高,脆性也获得显著改善,某些品种的韧性甚至接近铸铁的水平,出现了一系列被称为高温结构陶瓷的结构材料。它们已作为热机部件、切削刀具、耐磨损、耐腐蚀部件进入机械工业、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和产业的技术改造,提高了产业的经济效益和社会效益。

高温结构陶瓷在热机上的应用是20世纪80年代兴起,至今仍是世界范围“陶瓷热”的焦点。众所周知,热机将热能转变为动能的效率直接取决于其工作温度。现有的超合金工作温度极限约为 1080°C 。使用高温陶瓷可将热机工作温度提高至 1370°C 左右,从而使热机的最高理论效率从约60%提高至约80%。此外,陶瓷部件重量轻、无须水冷、摩擦少、耐磨损、耐腐蚀,有利于降低燃料消耗和提高使用寿命。现已有多种高温陶瓷热机部件投入生产。但从总体而言,陶瓷热机仍处在研究发展阶段,其力学性能和可靠性还有待提高,而且其成本一效益还须具有竞争力。一旦陶瓷发动机进入市场,即将掀起一场发动机的技术革命。

此外,高温结构陶瓷在回收工业废热的热交换器上代替金属后可使工作温度提高 270°C ,料节省率可达50%;用作切削刀具的切削速度为高速钢刀具的10倍;用作耐磨损、耐腐蚀部件(密封磨环、轴承、喷嘴、内衬等)可显著提高机械、化工设备的使用寿命和使用效益。

②以耐火材料为例。冶金工业的技术改造密切依赖于新型耐火材料。新的大型高炉需用氮化硅结合碳化硅制品;顶底复吹转炉和超高功率电炉需用优质镁碳制品;连续铸钢需用铝锆碳、氮化物等制品。先进的大型水泥回转窑和玻璃窑炉同样也需要多种新型耐火材料。

③以水泥和混凝土为例。它们是使用量大的建筑材料,其性能的任何改进都将带来巨大的经济效益。近一二十年通过改变水泥组成和调整微结构的办法使水泥的耐压强度、抗冻性、抗腐蚀性等一系列性能都获得显著的提高,为水泥与混凝土工业的技术改造做出了重要的贡献。

在节约资源方面,无机材料由于资源丰富,在热交换器、热机、切削刀具和耐磨部件中推广应用可以大大减少铬、钴、铌、锰、钛等战略物资的消耗。在金属上加涂陶瓷涂层已证明是提高部件的耐磨损、耐腐蚀和耐高温性能,延长部件使用寿命、节约稀缺金属的有效途径。光纤通信的应用不仅可提高传送信息的容量和速度,而且可以节约大量的铜。美国由于使用了光缆,通信用铜的消耗量减少了一半。

在节能和发展新能源方面,如上所述,高温陶瓷在热交换器和热机部件上的应用可大大降低燃料消耗;而现在正进行的新能源系统的开发尚有待于无机新材料的研制成功,包括磁流体发电系统所需的耐高温腐蚀部件、钠硫电池所需的固体电解质、太阳能电池所需的高效率光电转换材料等。

1.2.3 巩固国防和发展军用技术

当今世界的军备竞争并不仅仅在于武器数量上的增加,更重要的是武器性能和军用技术的抗衡。在武器和军用技术的发展上,无机新材料及以之为基础的新技术占有举足轻重的地位。例如,在无机结构材料方面,马赫数大于2的超音速飞机,成败将系于具有高韧性和可靠性的先进陶瓷和陶瓷纤维补强陶瓷基复合材料的研制和应用。陶瓷装甲可以抵御穿甲弹的破坏,已用于装备飞机和车辆;各种导弹和飞机的端头帽、天线罩和红外窗口都采用无机新材料。

无机功能材料及以其为基础的新技术,特别是微电子、光电子、传感等方面的材料与技术,在武器装备日趋智能化的今天,其作用是不言而喻的。就以军用光电子材料及技术为例,它已广泛用于探测、侦察、识别、测距、显示、寻址、制导、跟踪、干扰、对抗、通信和情报处理。美国近几年在这方面的耗费每年约50亿美元,还不包括研究与发展费用。

1.2.4 推动生物医学的发展

用于生物医学的无机材料统称生物陶瓷,它的性能一方面必须满足人体相应组织或器官功能的需要,另一方面又必须与周围组织的生理、生化特征相容。碳、氧化铝、氧化硅、氧化钽、羟基磷酸钙、磷酸钠、玻璃、复合材料及涂层等无机材料已应用于人心瓣、人工膝关节和髋关节、牙齿植入等。随着人们生活的改善,对生物陶瓷的需求将日益增加。

1.3 无机材料的研究与发展

无机材料是当今材料科学与工程领域中发展最为迅速的一大类材料。随着科学技术的发展与工业材料需求的扩大,近年来材料科学的进展十分迅速,它已成为现代文明的支柱之一。作为材料科学与工程的基石——化学,在其中起着不可替代的重要作用。现代化学就是用最新的理论和实验手段在原子和分子水平上研究物质的组成、结构和性质以及相互的转化。由于在当今社会发展的过程中电子信息、生物工程、材料科学、能源和环境等都离不开化学,而化学反应的进行又离不开结构的测定和理论的运用,因此结构化学的重要地位将不言而喻。

1.3.1 无机材料的研究

1. 各种材料趋向复合化

单一材料存在难以克服的一些缺点,但如果把不同材料进行复合以后,往往可以得到比原组分性能都要好的新材料,这是当前结构材料发展中的一个新趋势。复合材料的发展是很早的,如第一代复合材料玻璃钢,第二代复合材料碳纤维增强的树脂基等。目前正在发展的是金属基、陶瓷基、碳碳基复合材料。金属基是为了增加强度,并增加刚度;陶瓷基是为了增加韧

性;碳碳基则是为了耐骤冷骤热而不致炸裂。为了减少材料的方向性采用纤维的多向编织。

复合材料中的关键在于不同材料间的界面匹配问题。由于基体与强化组元间模量的不同,在发生形变时,因应变量不同而相互脱离。此外,因各个材料的膨胀系数不同,温度改变也会造成相互脱离。所以要借助中间过渡层来改善这种情况。日本首先提出把化学中的杂化概念与材料联系在一起,他们把不同种类的有机、无机、金属材料在原子、分子水平上杂化,从而产生具有新型原子、分子集合结构的物质,含有这种结构元素的物质称为杂化材料。杂化材料可分为3类:功能杂化材料、结构杂化材料和医用杂化材料。杂化材料的理论、设计思想和加工技术等正日新月异地在向前发展。

2. 结构化学新技术

超大量信息通信网络和超高速计算机的发展,对集成电路的要求越来越高,使集成度逐年增加。从材料来看,除了半导体硅以外,化合物半导体 GaAs 受到愈来愈多的重视。它的运算速度比硅高几倍,并具有光电子效应,有可能使信息的产生、处理、检测与存储等不同功能在同一块集成电路上完成,可以把单层分子或原子排列在一起,成为超晶体。例如,在 GaAs 基片上将 Ga、As 或 In 与 P 或 Sb 相结合形成多层堆积,通过不同掺杂,达到控制能带结构、带隙、态密度、光吸收系数、折射率等各种参数,从而获得多功能材料。

近些年,又开发出了陶瓷的层压工艺,将多种功能集于一体的平板式氧化锆氧传感器。此传感器的制备技术基础是厚膜丝网印刷、陶瓷流延成型的多层陶瓷层压技术和共烧结技术的结合。

各层薄片通过准确定位堆叠在一起,再在一定温度和压力下压合成平板结构,将平板分割成单个片状传感元件后,送至高温炉中加热到 1400℃ 左右并保温几个小时进行共烧结。烧结过程中特别的温度控制程序用于在各层致密化前烧除生坯和各种浆料中的有机物。这种结构的优点有:可连续测控稀薄燃烧区的空燃比 A/F,节约能源;温度依赖性弱;不需参比气体;灵敏度高,反应迅速;可用于汽车台架实验。因而,这种平板式极限电流氧传感器是汽车氧传感器的重要发展方向,尤其是小型化、薄膜化、宽范围空燃比的多功能传感器,更是人们研究的热点。

3. 化学新工艺

低维材料是近年来发展极快并有着广阔前景的能用于结构方面的功能材料的一种类型。

通过化学法(溶胶-凝胶)、气相沉积或激光等方法,可以制造出亚微米级的陶瓷或金属粉末,其大小在几个原子到几百个原子之间(1~100 nm),通常称为纳米级超细粉末。这样大小的颗粒可以看成为原子或分子簇。

超微颗粒有很大的比表面和比表面能,晶粒所占比例就很大。由于这种材料比表面能高,所以超微粒的熔点低。作为功能材料时,其电子态由连续能带变为不连续,光吸收也发生异常现象,因此,可以成为高效吸波材料。光导纤维,由于其传输量大,中继距离长,正在代替同轴电缆在世界各国推广使用。

纤维结构材料也是极为重要的一种材料,纤维中强度和刚度最高的为晶须。长纤维中最重要的是有机高分子纤维和碳纤维。前者通过合金化、嵌段共聚及在拉力下,产生定向结晶,