



张绶庆著

新型无机材料概论

上海科学技术出版社

新型无机材料概论

张绶庆 著

· 工人大学材料工程人员教材

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书全面论述了新型无机材料的类型、结构和性能。首先,简单阐述了新型无机材料对发展新技术的作用。然后,简要讨论了无机新材料的材料科学问题。重点介绍了新型无机材料的应用及其制备新工艺和测试方法。最后,提示了各类新型无机材料的发展前景。全书内容完整,取材丰富,概念清晰,深入浅出,运用大量图表对新型无机材料进行了全面概括和总结。可供从事无机材料研究和生产的科研人员和工程技术人员,大专院校硅酸盐专业和材料专业的教师及高年级学生参考。

新型无机材料概论

张舜庆 著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

总发行所上海发行所发行 浙江湖州印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 7 字数 151,000

1985年11月第1版 1985年11月第1次印刷

印数: 1—3,600

统一书号: 15119·2403 定价: 1.30 元

前 言

无机材料是人类最先应用的材料。史前, 原始人用天然岩石制作工具和武器, 是人类应用材料的开始, 岩石就是自然界存在的天然无机材料。有史以来, 五、六千年以前人类开始用陶土制作粗陶制品, 经过几千年的演化和技术提高, 大约到两千年前, 致密烧结的瓷器出现了, 随后, 经过宋、元、明、清各朝名窑的发展, 使我国瓷器在国际上一直享有极高的声誉; 同时, 在这两千多年的历史进程中, 除陶瓷器外, 砖瓦、玻璃、水泥、耐火材料、磨料以及各种形式的复合制品, 如搪瓷等也一一地被发明、发展和广泛应用起来, 构成了无机材料体系。这些传统的无机材料, 极大多数是以二氧化硅为其主要组成的, 所以常把无机材料称作“硅酸盐材料”。硅酸盐材料虽已有这样长的历史, 但因其对国民经济、人民生活有着极为深刻的影响, 至今仍继续发展着, 新材料、新工艺、新装备、新技术仍在不断涌现。

随着近代科学技术的发展, 在无机材料发展中展现了一个新的领域。这类材料的发展与新技术的发展相辅相成, 在能源开发、机械加工、空间技术、电子技术、激光技术、光电子技术、红外技术、环境科学等现代科学技术领域的发展中起着极为关键的作用。然而, 这类材料的大多数并不含硅或很少含二氧化硅, 为了把它们与传统的硅酸盐材料区别开来, 我们常称它们为“新型无机材料”。新型无机材料按其聚集状态和结构可分为单晶、多晶(陶瓷)、非晶态(玻璃)和它们的许多复合体系; 按其应用则可概括为工程材料(或结构材料)和功能材料两大类。由于应用上的需要, 除一般体块材料外, 还

发展了诸如纤维、薄膜和涂层等特殊外形的材料。这类材料的研究、开发和应用不仅对推动新技术的发展起着重大作用,而且由于它是一门跨越许多门类的边缘学科,是需要用现代科研手段和方法来进行研究的对象,所以,这类材料的研究和开发必将对无机材料学科自身的发展起着极重要的推动作用。

张绶庆先生从事无机材料研究三十多年,在矿物原料、耐火材料、水泥、人工单晶等领域都做了大量的研究工作。在他的长期领导下,中国科学院上海硅酸盐研究所的人工晶体研究室做出了出色的成绩,多次获得了国家的奖励。他在多年工作中积累了丰富的经验和搜集了许多宝贵的资料,并已陆续出版了不少著作。他把在新型无机材料方面的工作经验和在上海科技大学材料系兼职执教多年所编的讲义整理成“新型无机材料概论”一书。书中主要包括三方面内容:新型无机材料在现代科学技术中的作用,材料科学基础简述和新型无机材料的应用。这些内容作为大专院校材料系的教材和从事无机材料研究和生产的科技人员的参考都是合宜的。目前,有关新型无机材料方面的书籍在国内出版较少,这本书的出版对推动我国无机材料的研究和教育的发展必将起到它应有的作用。

我同张绶庆先生共事二十多年,深知其工作踏实,治学严谨,是一位博学多才的材料科学家。他不幸于1982年患病逝世,留下这部遗著,现经整理由上海科学技术出版社出版。我怀着沉痛的心情写此前言,表达我对张绶庆同志的怀念。

殷之文 1985. 3

目 录

第一章 材料科学概论

一、材料与材料科学	1
二、硅酸盐材料与新型无机材料	5
三、新型无机材料在现代科学技术中的作用	9
1. 能源开发	9
2. 空间技术	10
3. 电子技术	11
4. 激光技术	12
5. 光电子学技术	12
6. 红外技术	13
7. 环境科学	14

第二章 材料科学基础简述

一、化学键	16
二、结构	25
1. 点缺陷	35
2. 线缺陷	36
3. 面缺陷	39
三、状态	39
1. 结晶态	39
2. 多晶态	40
3. 非晶态	42
4. 状态图(相图)	43

四、物性	46
1. 热学性质	48
2. 力学性质	50
3. 电学性质	52
4. 磁学性质	54
5. 光学性质	55
6. 化学性质	57
7. 核性质	58
8. 物理效应(功能物性)	59
五、不同状态的材料特性	61
1. 晶体材料	62
2. 陶瓷材料	67
3. 玻璃	76
4. 复合材料	82

第三章 新型无机材料的应用

一、高温材料	90
1. 空间技术	98
2. 能源开发	101
二、光学材料	114
1. 激光材料	115
2. 光学纤维	123
3. 光色材料	135
4. 荧光物质	138
5. 透光材料	141
三、电子材料	145
1. 介电材料(绝缘材料)	147

2. 压电材料.....	150
3. 半导体材料.....	156
4. 热电材料.....	174
5. 磁性材料.....	175
四、光电子学材料	182
1. 发光材料(光源材料).....	183
2. 调制、偏转及变频材料	187
3. 光信息存储材料.....	204

第一章 材料科学概论

一、材料与材料科学

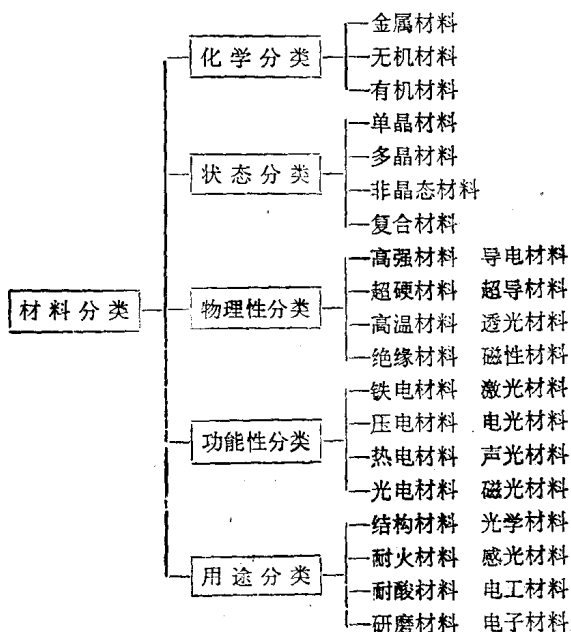
材料是人类生产活动和生活必需的物质基础，同人类文明密切相关。人类的历史也可以说是按使用的材料种类划分的，由史前时期的石器，经过了青铜、铁器三个时代发展到今天，材料的品种正在日新月异地增加。材料对推动科学技术的发展极关重要，因此，有人把材料与能源、信息并列为现代技术的三大支柱。

一个国家使用的材料品种和数量的多寡是衡量她的科学技术和经济发展的重要标志。在生产力和科学技术尚未发展的时期，人们在生产和生活中需要的各种材料全部取用于自然界。随后掌握了金属冶炼技术，相继出现了青铜、铁器时代。又经过漫长的历史过程，由于生产力的发展推动了科学技术的前进，以炼金术为开端发展起来的化学，为人们以人工方法制备和合成各种材料奠定了基础 and 开辟了广阔的途径。继钢铁之后又冶炼出了各种金属材料；利用天然产的石灰石、粘土烧制出了水泥；用石英砂、石灰石和化学原料苏打熔制出了玻璃；在此基础上建立起了冶金和硅酸盐工业的庞大工业体系。近三十多年来，随着石油化工和合成化学的发展，又以人工方法合成出了橡胶、塑料、人造纤维等一系列有机高分子

材料,大大丰富了材料的品种。金属、无机非金属和有机高分子已构成了当前材料体系的三大类。

已有的材料如表 1-1 所列。可从不同的角度进行分类:

表 1-1 材料的分类



一般,在学科上材料是按化学分类的,可分为金属、无机、有机三种。

金属材料有两种:一种是利用其固有特性以纯金属状态使用的;另一种是将几种金属组合或加入适当的杂质成分以改善其原有特性使用的。前者的例子如用作导电体的铜和铝;后者的例子有各种合金钢、铸铁等。金属的键合无方向性,其结晶多是立方。六方的最密堆积结构,富于展性和延性,用热

处理的方法可以改变其结构与组织状态,赋予各种特性。这些特点是其他材料无可比拟的,所以金属材料是用途最广、用量最多的一种材料。

无机材料是由一百多种元素以适当的组合形成的庞大数目的无机化合物构成的,最主要的是由构成地壳的硅、铝、氧三种主要元素形成的以硅酸盐为组成的硅酸盐材料。由于资源丰富,取材容易,它既能以天然产的矿石状态使用;又可以加工成各种人造制品使用,用途极为广泛,如建筑材料的石材和水泥就是其中的代表。单质的碳、硅、锗是具有金刚石结构的共价键巨大分子,也属于无机材料的一类,其中的硅和锗是主要的半导体材料,由于它们的意义重大,已独立成为材料的一个分支。无机材料多是由兼有离子键和共价键的结晶构成的,因此它们的一般特性是质地脆、硬度大、强度高,抗化学腐蚀性强,对电和热的绝缘性良好。

众所周知,有机材料是由脂肪族和芳香族的 C—C 共价键为基本结构的高分子构成的,一般也叫做有机高分子材料。人们使用有机材料的历史很早,自然界的天然有机产物,如木材、皮革、橡胶、棉、麻、丝等都属于这一类。自本世纪的二十年代以来,随着现代化学的发展,对各种有机高分子的组成、结构的认识逐步深入,人们已能巧夺天工,以人工方法合成出以往只能依赖于天然产物的各种有机材料,极大地扩大了材料的品种。有机材料的一般特点是,重量轻、耐腐蚀、绝缘性良好、易于加工成形,但强度、耐磨性和使用寿命较差。

材料的使用与生产力和科学技术的发展密切相关。在材料使用的初级阶段,只停留在应用材料固有的宏观特性,如强度、硬度、耐热、透光、耐腐蚀等性质,对材料何以具有这样那样的性质,仅是知其然而不知其所以然。随着生产力和科学

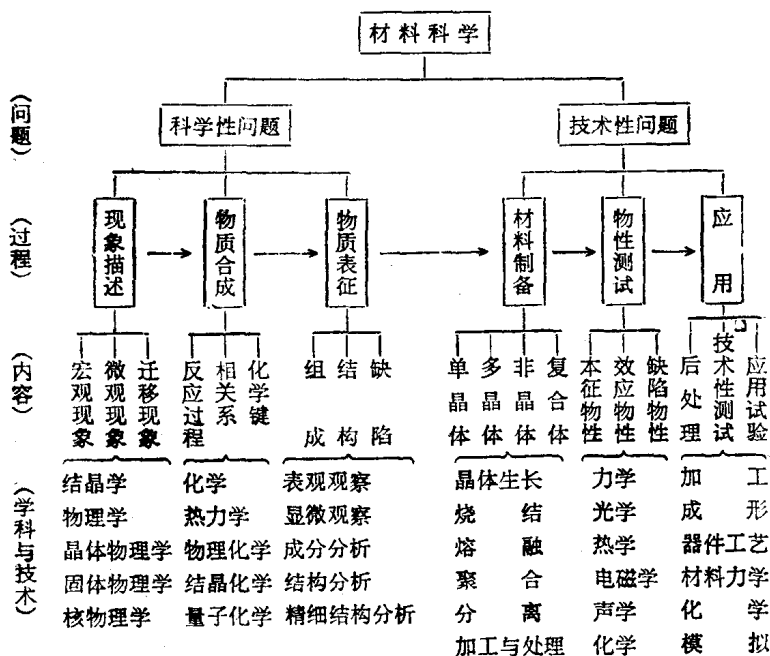
技术的发展,一方面由于天然产物满足不了日益增多的需要,不得不设法用人工方法制取,以补天然产物之不足;另一方面由于化学和物理学的进步,各种分析方法和精密测试技术的发明,对物质的本质逐渐深入认识,对材料具有各种特性的原因有了一定了解,因而为人工合成材料和合理应用材料提示了途径。在此基础上发展起来的学科为“材料学”或“材料工程学”。

人们对客观世界的认识是无穷的。近代化学和物理学的发展,为揭示物质本质的奥秘提供了理论基础,有力地推动了人们对材料物性的认识。特别是量子化学、结晶化学和固体物理学的发展,对由宏观状态的认识深化到原子、电子一级微观状态的了解,起了重要作用。生产和科学技术的发展对材料的要求也是无止境的。工程上需要的结构材料要求具有更高的强度和耐高温、耐疲劳性;发展各种新技术则需要提供各种功能材料。因此,人们在认识了材料物性规律的基础上,又为改善已有材料性能和合成新型材料开辟了道路。材料科学即是在此背景下于六十年代发展起来的一门新兴的科学领域。

材料科学的目的是根据化学组成和结构来说明材料具有的各种性质,并以此为指针发展具有新性能和功能的新型材料,以满足生产和科学技术发展对材料日益增长的需要。材料科学的内容,一是从化学的角度出发,研究材料的化学组成、键性、结构与性能的关系;二是从物理学的角度出发,阐述材料的组成原子和它们的运动状态与各种物性之间的关系,在此基础上为材料的合成和应用提出科学依据。因此,材料科学是一门多学科的综合应用基础科学。我们知道,所有材料都是由物质构成的,研究物质的组成和合成是化学的

任务;描述物质的各种物理现象和运动规律是物理学的任务。但物质并不等于材料,作为材料还应具有满足指定工作条件下使用要求的形状和物理性状,所以材料科学的内容不仅有化学与物理学的科学性问题,还包括制备材料的工艺方法和材料的性能测试及材料的应用等技术性问题。材料科学的体系如表 1-2 所列。

表 1-2 材料科学的体系



二、硅酸盐材料与新型无机材料

硅酸盐是地壳上存在量最多的一种矿物,折合成 SiO_2 约

占造岩氧化物总量的 60%。同 SiO_2 结合组成硅酸盐的氧化物主要有： Al_2O_3 (占 15.34%)、 Fe_2O_3 (占 3.03%)、 FeO (占 3.80%)、 MgO (占 3.49%)、 CaO (占 5.08%)、 Na_2O (占 3.84%)、 K_2O (占 3.13%)、 TiO_2 (占 1.05%)，这 9 种氧化物加在一起约占地壳成分的 98% 以上。以硅酸盐为主要成分的天然矿物，由于分布广容易采取，很早即被人们作为材料使用。在石器时代，直接用它制成了各种工具，在史前时期用它作原料制成了陶器，随后发展到用它制成了玻璃、瓷器、水泥等各种硅酸盐材料，对人类文化的发展曾起了巨大作用。用硅酸盐作原料加工制造各种产品时，一个共同的特点是都要经过高温烧成。由于烧成都需要用窑炉，所以又把硅酸盐材料的生产叫做窑业。我国古代劳动人民为窑业的发展做出了重大贡献，我国是人类历史上最早制造出瓷器的国家。硅酸盐材料，在早期主要是用于制造人们生活用的器皿和建筑材料的砖瓦，随着近代工业的发达，品种不断增多，生产规模也日益扩大。以硅酸盐为主要原料制成的材料，主要有玻璃、陶瓷、水泥三大类。直到今天它们在国民经济和人民生活仍起着重要作用。以水泥为例，在七十年代全世界的年产量已接近 10 亿吨，是仅次于钢铁的大产量材料工业。陶瓷制品除各种生活用具和建筑材料外，还扩大到钢铁等冶金工业和其他高温工业上砌筑窑炉的耐火材料，化学工业上需要的各种耐酸材料等。玻璃则是制造各种器皿、光学元件和建筑用的重要材料。硅酸盐材料在发展过程中，使用的原料除以硅酸盐为主要成分的天然产硅石、长石、粘土等外，也采用了其他不含氧化硅(SiO_2)成分的氧化物和以碳为主要成分的石墨等，按同样的工艺方法也制成了各种制品。如用菱镁矿制造的镁砖；用石墨制成的石墨电极等。虽然它们的成分已不是

硅酸盐,但因其制备的工艺方法相同,也把这些材料归属为硅酸盐材料。

生产技术向前发展,对材料不断提出了新的要求。只靠天然产的矿石类作原料制成的产品,因成分不稳定并含有各种杂质,用于制造精细制品已难满足要求,因此人们不得不使用化工原料或以人工方法合成的原料来制造各种产品。它们的性能比用天然原料制成的产品既优越又稳定,有力地促进了生产技术的发展。如用氧化铝制成的刚玉制品,是一种耐高温的硬质材料;用焦炭和石英砂在高温下合成的碳化硅,是自然界不出产的硬质原料,用于制造磨料、砂轮、耐火材料、发热元件等制品,对磨料工业的发展起了重大作用。

新材料的陆续出现和应用面的不断扩大,改变了原有硅酸盐材料的面貌。自四十年代以来,由于各种新技术的发展,在原有硅酸盐材料的基础上相继研制出了许多新型的材料。如在1943~1945年制成了具有高介电常数的钛酸钡铁电体材料;在1946年制成了具有高导磁率的铁氧体磁性材料,对无线电电子技术的发展都起了重要作用。这类新材料虽然是在原有硅酸盐材料的基础上发展起来的,但它的成分中已不含有硅酸盐,应用的范围和制造工艺也同原有硅酸盐材料有所不同。为了同以往用天然原料制成的经典硅酸盐材料相区别,我们把这类材料叫做新型无机材料。当然,这种划分并没有明显的界线和科学依据。在欧美各国把硅酸盐材料统称为“陶瓷”或“陶瓷制品”,为同原有硅酸盐材料相区别,也把新型无机材料叫做“新型陶瓷”(New Ceramics)或“精细陶瓷”(Fine Ceramics);在苏联,笼统地称作为“无机材料”(Неорганический Материал);在日本,用“窑业制品”(セラミックス)这个词泛指包括新型材料在内的广义硅酸盐材料,在需

要加以区别时, 则使用外来语“新型陶瓷”(ニューセラミックス)或“精细陶瓷”(フィンセラミックス)来表示新型无机材料。

新型无机材料与原来的经典硅酸盐材料主要差别为:

(1) 材料的组成已远超出了硅酸盐的范围, 除纯氧化物、复合氧化物和含氧酸盐之外, 还有碳化物、氮化物、硼化物、硫化物以及其他盐类和单质;

(2) 在用途上, 已由原来主要利用材料所固有的静态物理性状发展到利用各种物理效应和微观现象的功能性, 以及能在各种极端条件下使用;

(3) 在制备的工艺方法方面有了重大的革新与改革, 制品的形态也有了很大变化, 由过去以块状和粉状为主的状态向着单晶化、薄膜化、纤维化和复合化的方向发展。

新型无机材料在发展进程中是同两个方面的因素紧密联系着的: 一是新技术发展的需要; 二是科学技术的进步。如发展原子能需要耐高温、导热性和化学稳定性良好的核燃料, 检测高能射线的闪烁计数器需要短余辉的荧光材料, 从而推动了氧化铀、氮化铀陶瓷质核燃料和闪烁晶体的研制。基础科学研究的深入和实验技术的进步, 从理论和实验上阐明和验证了各种现象的规律性, 反过来为新材料的研制提供了科学依据, 促进了新材料的发现, 为新技术的发展创造了必要条件。如由固体物理学的研究阐明了电子在固体中的运动规律和随后的区熔法提纯与单晶生长技术的发明, 成功地制成了以硅、锗晶体管为代表的固体电子器件, 促进了电子技术的飞跃发展。又如, 由光谱学的研究探明了红宝石的荧光特性, 首先用红宝石制成了固体激光器件, 加速了激光技术的蓬勃发展。由以上的例子不难看出新材料对发展新技术的重要性的

基础理论研究对指导新材料研制的必要性。本书先简单谈一下新型无机材料对发展新技术的作用；然后就无机新材料的材料科学问题做一扼要讨论；再简要介绍新型无机材料的应用及新型无机材料制备的新工艺和测试方法；最后对新型无机材料的发展前景提一点粗浅的看法。

三、新型无机材料在现代科学技术中的作用

在近代科学技术的日新月异发展中，对材料不断提出了新的要求，有一些新技术在原理上和技术上虽得出了明确的结论，却常因材料没有得到解决而未能达到实用的地步。因此各科学技术先进的国家，为了发展新技术的需要都不惜投入大量人力和物力进行新材料的研究。为了说明新材料对发展新技术的重要性，下面拟就发展中的一些科学技术对新型无机材料提出的要求谈一些情况。

1. 能源开发

随着生产力和科学技术的发展，能源的消费急剧增加，据估计近十年来全世界消费的能源总量相当于史前时期以来人类所消费的能量总和，今后还将以指数的关系不断增加。因此各国为了摆脱“能源危机”，都对能源问题予以很大重视。解决能源问题的途径是“开源节流”，即一方面要开发新能源；另一方面是改善和提高已有能源的利用效率，这两方面都对材料提出了各种要求。后者为了提高热效率需要有高温机械性能良好的结构材料和隔热性好的保温材料；在原子能发电中还有陶瓷核燃料的性能改进问题。新能源的开发目前正在研究的有磁流体发电、地热发电、潮汐发电、热核裂变、太阳能利