



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

无机材料科学基础

Fundamentals of Inorganic Materials Science

宋晓岚 黄学辉 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

无机材料科学基础

Fundamentals of Inorganic Materials Science

宋晓岚 黄学辉 主编



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

无机材料科学基础/宋晓岚, 黄学辉主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 11

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 7-5025-7936-2

I. 无… II. ①宋…②黄… III. 无机材料 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 140054 号

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

无机材料科学基础

宋晓岚 黄学辉 主编

责任编辑: 杨 菁 窦 臻

文字编辑: 李 玥

责任校对: 顾淑云

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 27 $\frac{3}{4}$ 字数 745 千字

2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7936-2

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

能源、信息和材料被认为是现代国民经济的三大支柱，但能源和信息的发展在很大程度上却是依赖于材料的进步。材料的品种、产量和质量标志着一个国家的现代化水平。因此可以说，没有先进的材料，就没有先进的工业、农业和科学技术。

材料科学主要是研究材料组成与结构、合成与制备、性能以及使用效能四者之间相互关系和变化规律的一门应用基础学科。由于各自分子或原子键合方式不同，金属材料、有机高分子材料和无机非金属材料三大材料既有相同的基础理论，也有各自独特的结构组织以及性质之间的关系及变化规律。无机材料是材料学的重要组成部分，它不仅是人类认识和应用最早的材料，而且具有金属材料和高分子材料所无法比拟的优异性能，在现代科学技术中占有越来越重要的地位。

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，其最重要的学科基础理论课程为《硅酸盐物理化学》，它是在物理化学原理的基础上，总结了硅酸盐工业生产的共性规律而形成，课程内容着重于阐明硅酸盐材料组成、结构、性质三者之间的相互关系及其在生产过程中物理化学变化的基本规律。随着现代高科技的发展，现已在传统硅酸盐材料基础上开发出许多具有特殊性能的高温高强、电子、光学以及激光、铁电、压电等新型无机材料，所涉及的化合物远远超出硅酸盐范畴，而是整个无机非金属体系，包括含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物、硫系化合物等。其基础理论，除了物理化学外，结构化学和固体物理中的基本理论也日益渗透交叉。近二十年来，由于电子工业、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，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，推动了无机材料基础理论的拓展深化，为人们对无机材料的微观结构与宏观表现关系的认识起到巨大的作用。正是由于无机新材料的不断涌现，新技术和新工艺的不断发展，以及新材料、新技术对无机材料理论的迫切要求和推动作用，才使得无机材料学科得到空前发展，同时也促进无机材料的基础理论在深度和广度上发生前所未有的变化，从而经历由20世纪80年代的《硅酸盐物理化学》到20世纪90年代的《无机材料物理化学》，直至形成当前新形式下的《无机材料科学基础》。

《无机材料科学基础》是无机材料科学和工程的重要理论基础，其内容定位于将材料的各种基础理论，包括结晶学、晶体化学、缺陷化学、熔体化学、非晶态科学、表面与界面化学、材料热力学和动力学中的基本知识，具体应用到实际无机材料领域，包括新型无机材料以及传统硅酸盐材料的制备—形成（工艺）条件—结构—性能—用途五要素之间的相互关系及制约规律，用基础理论来阐明无机材料形成过程的本质，从无机材料的内部结构解释其性质与行为，揭示无机材料结构与性能的内在联系与变化关系，并从基本理论出发，指导无机材料的生产及科研，解决无机材料制备与使用过程中的实际问题，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。

《无机材料科学基础》是高等院校无机材料学科课程体系中重要的主干课程，也是学生较先接触的必修的学科基础课和硕士研究生入学考试课程，其教材内容和质量对学生的知识结构、后续专业课的学习及学习兴趣的培养等都有着重要的影响，对培养学生科学的思维方法和创新能力以及运用基础理论解决实际问题的能力，构建无机材料科学研究和工程技术人员的专业知识体系具有主导和奠基作用，在无机材料专业教材建设中都占有特别重要的地

位。本书作为中南大学新世纪本科教育教学改革立项的重点资助项目，是作者在课程改革与建设研究中，结合多年的教学实践经验，根据当前无机材料学科的发展和无机材料创新人才培养的需要编著而成。本书共 11 章，内容包括无机材料引论、晶体结构、晶体结构缺陷、非晶态结构与性质、固体表面与界面、相平衡与相图、固体中的扩散、固相反应、相变过程、烧结过程、无机材料的环境效应。

本书编写的宗旨：一方面，从材料共性的科学原理和方法来阐述无机材料结构（包括电子结构、空间质点排列、显微结构和相结构等结构层次）、性质和性能相互关系，以及静态、动态条件下解决无机材料制备和加工等相关工程问题的科学基础；另一方面，强调在建立无机材料领域科学基础的同时，通过科学思维方法的训练，达到提高运用科学原理解决实际问题的能力。本书在内容的精选和组织上，既注重无机材料研究与开发的基础研发过程，又重视无机材料加工和使用过程中的性能变化及环境行为效应，以调控无机材料开发—使用—消亡的整个循环过程。

本书的特点表现在以下几个方面。

① 较全面地涵盖无机材料科学和工程的基础理论。无机材料的发展与无机材料理论密切相关，如果说早期传统硅酸盐材料的制备或生产较多地是依靠经验和手艺，那么在当代新型无机材料的研究和开发则必然更多地是在理论指导下进行。

② 注重科学原理，强化工程意识。以无机材料制备加工过程中的基本原理和共性规律为主，兼顾无机材料应用过程中的环境行为效应，使科学和工程融为一体。

③ 突出认识论的规律性。遵循从理想到实际、从规则到不规则、从静态到动态、从宏观到微观再到宏观的原则，循序渐进地介绍无机材料的组成、制备、结构、性能的依从性。

④ 强调思维方法和分析能力的培养。在阐述基础理论时，通过问题提出、例题解析、讨论提示的方式，突出科学的创新性思维方法的培养；每章末尾附有与实际结合紧密的思考题和习题，以加深对基本概念的理解和应用，提高分析解决实际问题的能力。

⑤ 选材组织与结构编排上突出新颖性、易读性和普适性。注重新概论、新理论、新工艺、新材料以及不同学科知识的融合交叉，内容丰富，结构新颖，深广度适中，力求既能反映无机材料学科当代发展水平，又能适应专业基础课程教学。

为了满足不同层次类别高等院校教学的需要，帮助学生进一步巩固知识结构，深化基础理论，开阔专业视野，并有利于扩展思路，便于自学和考研复习，另行出版与本书配套的教学辅助教材《无机材料科学基础学习指导》，以方便学习辅导。

本书可作为高等院校无机非金属材料各专业本科生的专业基础课程教材，亦可用作材料科学与工程、材料学、矿物材料及相关专业本科生和研究生的教学用书和参考书，并可供科研院所、厂矿企业、公司等从事材料、无机材料、矿物材料及相关领域工作的广大科研人员、工程技术人员、管理人员及企业家们的阅读参考。

本书由中南大学宋晓岚和武汉理工大学黄学辉两位教授主编，其中宋晓岚编写第 1 章，第 2 章 2.2、2.3，第 3 章 3.2、3.5、3.6，第 4 章，第 5 章，第 6 章，第 7 章 7.2、7.4、7.5，黄学辉编写第 2 章 2.1、2.4、2.5，第 3 章 3.1、3.3、3.4，第 7 章 7.1、7.3，第 8 章，第 9 章，第 10 章；长沙理工大学叶昌教授编写了第 11 章。全书由宋晓岚负责统稿及例题、习题的择选。

中南大学梁叔全教授和武汉理工大学余海湖教授审阅了本书书稿，并提出了许多宝贵的意见；本书的出版得到了化学工业出版社的大力支持与协作，作者在此一并表示衷心的感谢！同时，对书中所引用文献资料的中外作者致以诚挚的谢意！

鉴于作者水平所限，书中不妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

作者

2005 年 7 月

目 录

第 1 章 无机材料概论	1
1.1 无机材料的分类	1
1.1.1 传统无机材料	1
1.1.2 新型无机材料	2
1.2 无机材料的特点	4
1.3 无机材料组成、结构、性能、工艺及其与环境的关系	4
1.3.1 无机材料学科内涵	4
1.3.2 无机材料结构-性能-工艺之间的关系	5
1.3.3 无机材料的环境效应	9
1.4 无机材料的选用原则	9
1.5 无机材料的地位与作用	10
1.6 无机材料的研究与发展	12
本章小结	15
思考题与习题	16
第 2 章 晶体结构	17
2.1 结晶学基础	17
2.1.1 空间点阵	17
2.1.2 结晶学指数	19
2.1.3 晶向与晶面的关系及晶带轴定理	21
2.2 晶体化学基本原理	21
2.2.1 晶体中质点间的结合力与结合能	21
2.2.2 晶体中质点的堆积	29
2.2.3 化学组成与晶体结构的关系	31
2.2.4 同质多晶与类质同晶	35
2.2.5 晶体结构的描述方法	36
2.3 非金属单质晶体结构	37
2.3.1 惰性气体元素的晶体	37
2.3.2 非金属元素的晶体结构	37
2.4 无机化合物晶体结构	39
2.4.1 AX 型结构	39
2.4.2 AX ₂ 型结构	43
2.4.3 A ₂ X ₃ 型结构	45
2.4.4 AX ₃ 型和 A ₂ X ₅ 型结构	47
2.4.5 ABO ₃ 型结构	48
2.4.6 ABO ₄ 型结构	51
2.4.7 AB ₂ O ₄ 型结构	52
2.4.8 石榴石结构	54
2.4.9 鲍林规则	56

2.5 硅酸盐晶体结构	56
2.5.1 硅酸盐晶体的组成表示、结构特点及分类	57
2.5.2 岛状结构	58
2.5.3 组群状结构	59
2.5.4 链状结构	61
2.5.5 层状结构	63
2.5.6 架状结构	67
本章小结	74
思考题与习题	74
第3章 晶体结构缺陷	77
3.1 晶体结构缺陷的类型	77
3.1.1 按缺陷的几何形态分类	77
3.1.2 按缺陷产生的原因分类	78
3.2 点缺陷	80
3.2.1 点缺陷的 Kröger-Vink 符号表示法	81
3.2.2 缺陷反应的表示法	82
3.2.3 热缺陷浓度的计算	84
3.2.4 热缺陷在外力作用下的运动	86
3.2.5 点缺陷对晶体性能的影响	88
3.3 固溶体	89
3.3.1 固溶体的分类	90
3.3.2 置换型固溶体	91
3.3.3 间隙型固溶体	92
3.3.4 形成固溶体后对晶体性质的影响	93
3.3.5 固溶体的研究方法	95
3.4 非化学计量化合物	98
3.4.1 负离子空位型	99
3.4.2 间隙正离子型	100
3.4.3 正离子空位型	101
3.4.4 间隙负离子型	102
3.5 线缺陷	102
3.5.1 位错理论的产生	103
3.5.2 位错的类型	104
3.5.3 伯格斯矢量及位错的性质	105
3.6 面缺陷	108
3.6.1 表面	108
3.6.2 晶界	108
本章小结	112
思考题与习题	113
第4章 非晶态结构与性质	115
4.1 熔体的结构	115
4.1.1 对熔体的一般认识	115
4.1.2 硅酸盐熔体结构的聚物理理论	116

4.2 熔体的性质	120
4.2.1 黏度	120
4.2.2 表面张力	127
4.3 玻璃的形成	130
4.3.1 玻璃的通性	130
4.3.2 玻璃的转变	132
4.3.3 玻璃的形成	133
4.4 玻璃的结构	140
4.4.1 晶子学说	140
4.4.2 无规则网络学说	141
4.4.3 两大学说的比较与发展	143
4.5 典型玻璃类型	144
4.5.1 硅酸盐玻璃	144
4.5.2 硼酸盐玻璃	148
4.5.3 其他氧化物玻璃	150
本章小结	150
思考题与习题	150
第5章 固体表面与界面	153
5.1 固体的表面及其结构	153
5.1.1 固体的表面	153
5.1.2 固体的表面结构	158
5.1.3 固体表面活性	165
5.2 固体界面及其结构	166
5.2.1 陶瓷晶界	167
5.2.2 晶界构形	168
5.2.3 晶界应力	170
5.2.4 晶界电荷	172
5.2.5 晶界偏析	173
5.3 界面行为	173
5.3.1 弯曲表面效应	173
5.3.2 吸附与固体表面改性	178
5.3.3 润湿与黏附	182
5.4 黏土-水系统性质	191
5.4.1 黏土胶体	192
5.4.2 黏土的离子吸附与交换	194
5.4.3 泥浆的稳定与聚沉	197
5.4.4 泥浆的流动性	200
5.4.5 泥浆的滤水性	204
5.4.6 泥浆的触变性	205
5.4.7 泥团的可塑性	206
5.4.8 瘠性料的悬浮与塑化	208
本章小结	210
思考题与习题	211

第 6 章 相平衡和相图	212
6.1 相平衡及其研究方法	212
6.1.1 相平衡的基本概念	212
6.1.2 相律	215
6.1.3 相平衡的研究方法	216
6.1.4 应用相图时需注意的几个问题	221
6.2 单元系统	222
6.2.1 具有多晶转变的单元系统相图	222
6.2.2 专业单元系统相图	225
6.3 二元系统	232
6.3.1 二元系统相图的表示方法及杠杆规则	232
6.3.2 二元系统相图的基本类型	233
6.3.3 专业二元系统相图	243
6.4 三元系统	253
6.4.1 三元系统组成表示法	253
6.4.2 浓度三角形的性质	254
6.4.3 三元系统相图的基本类型	257
6.4.4 专业三元系统相图	275
本章小结	294
思考题与习题	294
第 7 章 固体中的扩散	300
7.1 扩散动力学方程——菲克定律	300
7.1.1 晶体中扩散的特点	300
7.1.2 菲克第一定律	301
7.1.3 菲克第二定律	303
7.2 菲克定律的应用举例	304
7.2.1 稳定扩散	304
7.2.2 非稳定扩散	308
7.3 固体扩散机构与扩散系数	310
7.3.1 无序扩散系数与自扩散系数	310
7.3.2 固体扩散机构	312
7.3.3 扩散机构与扩散系数的关系	314
7.3.4 扩散系数的测定	318
7.4 多元系统的扩散	318
7.5 影响扩散系数的因素	321
7.5.1 温度的影响	321
7.5.2 杂质(第三组元)的影响	323
7.5.3 气氛的影响	323
7.5.4 固溶体类型的影响	323
7.5.5 扩散物质性质与结构的影响	323
7.5.6 结构缺陷对扩散的影响	325
本章小结	327
思考题与习题	327

第 8 章 固相反应	329
8.1 固相反应的分类与特征	329
8.1.1 固相反应的分类	329
8.1.2 固相反应的特征	329
8.2 固相反应机理	330
8.2.1 相界面上化学反应机理	330
8.2.2 相界面上反应和离子扩散的关系	331
8.2.3 中间产物和连续反应	332
8.2.4 不同反应类型和机理	333
8.3 固相反应动力学	334
8.3.1 一般动力学关系	334
8.3.2 化学动力学范围	335
8.3.3 扩散动力学范围	338
8.3.4 通过流体相传输的反应和动力学表达式	343
8.3.5 过渡范围	346
8.4 材料制备中的插层反应	347
8.5 影响固相反应的因素	348
8.5.1 反应物化学组成的影响	348
8.5.2 反应物颗粒及均匀性的影响	348
8.5.3 反应温度的影响	349
8.5.4 压力和气氛的影响	349
8.5.5 反应物活性的影响	349
本章小结.....	350
思考题与习题.....	350
第 9 章 相变过程	352
9.1 相变的分类与条件	352
9.1.1 相变的分类	352
9.1.2 相变的条件	355
9.2 液-固相变——成核-生长机理	356
9.2.1 晶核生成速率	356
9.2.2 晶体生长速率	359
9.2.3 总的结晶速率	362
9.2.4 影响结晶速率的因素	364
9.3 液-液相变——调幅分解机理	365
9.3.1 液相的不混溶现象（玻璃的分相）	365
9.3.2 调幅分解动力学	367
9.3.3 分相的结晶化学观点	370
本章小结.....	372
思考题与习题.....	373
第 10 章 烧结过程	374
10.1 烧结概述.....	374
10.1.1 烧结理论的研究与发展.....	374
10.1.2 烧结的基本类型.....	375

10.2 烧结过程及机理	377
10.2.1 烧结过程	377
10.2.2 烧结推动力	378
10.2.3 烧结机理	379
10.3 固相烧结	381
10.3.1 烧结初期	381
10.3.2 烧结中期	385
10.3.3 烧结末期	386
10.4 再结晶和晶粒长大	387
10.4.1 初次再结晶	387
10.4.2 晶粒长大	388
10.4.3 二次再结晶	390
10.5 液相烧结	391
10.5.1 液相烧结的特点	392
10.5.2 颗粒重排	392
10.5.3 溶解-沉淀	393
10.5.4 黏性与塑性流动烧结的动力学关系	394
10.6 影响烧结的因素	395
10.6.1 物料活性的影响	396
10.6.2 添加物的影响	397
10.6.3 气氛的影响	398
10.6.4 压力的影响	399
本章小结	400
思考题与习题	400
第11章 无机材料的环境效应	402
11.1 无机材料的腐蚀	402
11.1.1 腐蚀产生的原因	402
11.1.2 腐蚀对无机材料性能的影响	406
11.2 无机材料的疲劳	409
11.2.1 疲劳的基本概念	409
11.2.2 疲劳裂纹扩展的力学行为与特征	411
11.2.3 无机材料的高温蠕变	412
11.3 无机材料的再生与利用	418
11.3.1 无机材料生命周期评估和生态设计	419
11.3.2 环境协调无机材料	420
11.3.3 无机材料的再生与利用	425
本章小结	427
思考题与习题	427
附录 I 单位换算和基本物理常数	429
附录 II 元素的离子半径表	431
参考文献	432

第 1 章 无机材料概论

本章提要

材料是人类社会赖以生存的物质基础和科学技术发展的技术核心与先导。材料按其化学特征可划分为无机非金属材料（简称无机材料，inorganic materials）、无机金属材料（简称金属材料，metallic materials）、有机高分子（聚合物）材料（organic polymer materials）和复合材料（complex materials）四大类。其中无机材料因原料资源丰富，成本低廉，生产过程能耗低，产品应用范围广，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，从而日益受到人们的重视，成为材料领域研究和开发的重点。

本章通过介绍无机材料的分类与特点，阐述无机材料学科内涵及其结构-性能-工艺与环境间的关系，提出无机材料的选用原则，分析无机材料的地位与作用，综述无机材料研究现状与发展趋势，以初步建立起对无机材料的感性认识。

1.1 无机材料的分类

无机材料是由硅酸盐、铝酸盐、硼酸盐、磷酸盐、锆酸盐等原料和（或）氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、硫化物、硅化物、卤化物等原料经一定的工艺制备而成的材料，是除金属材料、高分子材料以外所有材料的总称。无机材料种类繁多，用途各异，目前还没有统一完善的分类方法。一般将其分为传统的（普通的）和新型的（先进的）无机材料两大类。

1.1.1 传统无机材料

传统上的无机材料是指以 SiO_2 及其硅酸盐化合物为主要成分制成的材料，因此又称硅酸盐材料（silicon materials），主要有陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四种。其中又因陶瓷材料历史最悠久，应用甚为广泛，故国际上常称之为陶瓷材料。此外，搪瓷、磨料、铸石（辉绿岩、玄武岩等）、碳素材料、非金属矿（石棉、云母、大理石等）也属于传统的无机材料。传统的无机材料是工业和基本建设所必需的基础材料。

1.1.1.1 陶瓷（ceramic）

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、卫生陶瓷、建筑陶瓷、化工陶瓷、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。

1.1.1.2 玻璃（glass）

玻璃是由熔体过冷所得的非晶态材料。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。

根据其形成网络的组分不同，玻璃又可分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等，其网络形成体分为 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 。

1.1.1.3 水泥（cement）

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，按其用途和性能可分为通用水泥、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、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、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，如快硬硅酸盐水泥、抗硫酸盐硅酸盐水泥、中热硅酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥、自应力铝酸盐水泥等。

按其所含的主要水硬性矿物，水泥又可分为硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、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。目前水泥品种已达一百多种。

1.1.1.4 耐火材料 (refractory materials)

耐火材料是指耐火度不低于 1580 年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，并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。其中按材料化学矿物组成分类是一种常用的基本分类方法。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；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。

1.1.2 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 (advanced inorganic materials)。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。这些新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。

1.1.2.1 新型陶瓷 (advanced ceramic)

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，包括结构陶瓷 (structural ceramic) 和功能陶瓷 (functional ceramic)。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；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。

1.1.2.2 特种玻璃 (special glass)

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 SiO_2 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。

1.1.2.3 人工晶体 (synthetic crystal)

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, 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; 按生长方法分类, 可分为水溶性晶体和高温晶体等; 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; 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。

1.1.2.4 半导体材料 (semiconductor materials)

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, 按其成分, 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; 按其结构, 可分为单晶态、多晶态和非晶态; 按物质类别, 可分为无机材料和有机材料; 按其形态, 可分为块体材料和薄膜材料; 按其性能, 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。

1.1.2.5 薄膜材料 (film materials)

薄膜材料 (也称无机涂层, inorganic coating) 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; 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; 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; 各种热、气敏感薄膜; 光学薄膜, 包括防反射膜、薄膜激光器等。

1.1.2.6 无机纤维 (inorganic fibre)

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。而对于无机纤维, 如按材料来源, 可分为天然矿物纤维和人造纤维; 按化学组成, 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); 按晶体结构, 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; 如按应用, 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。

1.1.2.7 多孔材料 (porous materials)

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 2nm 为微孔 (micropore); 2~50nm 为介孔 (mesopore); 大于 50nm 为大孔 (macropore), 有时也将小于 0.7nm 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。

1.2 无机材料的特点

在晶体结构上, 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, 赋予这类材料以高熔点、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。

在化学组成上, 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。

在形态上和显微结构上, 也日益趋于多样化, 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。

在合成与制备上, 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。

在应用领域上已成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学所不可缺少的重要组成部分, 广泛应用于化工、冶金、信息、通讯、能源、环境、生物、空间、军事、国防等各个方面。

1.3 无机材料组成、结构、性能、工艺及其与环境的关系

1.3.1 无机材料学科内涵

材料的组成与结构决定材料的性质, 而组成和结构又是合成和制备过程的产物, 材料作为产品又必须具有一定的效能以满足使用条件和环境要求, 从而取得应有的经济、社会效益。因此, 上述四个组元之间存在着强烈的相互依赖关系。无机材料科学与工程就是一门研究无机材料合成与制备、组成与结构、性能与使用效能四者之间相互关系与制约规律的科学, 其相互关系可用图 1-1 的四面体表示。

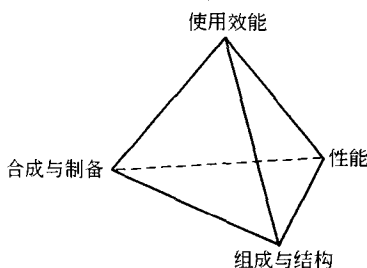


图 1-1 构成无机材料科学与工程四面体的四个组元

无机材料的科学方面偏重于研究无机材料的合成与制备、组成与结构、性能及使用效能各组元本身及其相互间关系的规律; 工程方面则着重于研究如何利用这些规律性的研究成果以新的或更有效的方式开发并生产出材料, 提高材料的使用效能, 以满足社会的需要; 同时还应包括材料制备与表征所需的仪器、设备的设计与制造。在无机材料学科发展中, 科学与工程彼此密切结合, 构成一个学科

整体。

合成主要指促使原子、分子结合而构成材料的化学与物理过程，其研究内容既包括有关寻找新合成方法的科学问题，也包括以适用的数量和形态合成材料的技术问题；既包括新材料的合成，也应包括已有材料的新合成方法（如溶胶-凝胶法）及其新形态（如纤维、薄膜）的合成；制备也研究如何控制原子与分子使之构成有用的材料，但还包括在更为宏观的尺度上或以更大的规模控制材料的结构，使之具备所需的性能和使用效能，即包括材料的加工、处理、装配和制造。则合成与制备即是将原子、分子聚合起来并最终转变为有用产品的一系列连续过程，是提高材料质量、降低生产成本和提高经济效益的关键，也是开发新材料、新器件的中心环节。在合成与制备中，基础研究与工程性研究同样重要，如对材料合成与制备的动力学过程的研究可以揭示过程的本质，为改进制备方法、建立新的制备技术提供科学依据。因此，不能把合成与制备简单地归结为工艺而忽略其基础研究的科学内涵。

组成指构成材料物质的原子、分子及其分布；除主要组成以外，杂质及对无机材料结构与性能有重要影响的微量添加物也不能忽略。结构则指组成原子、分子在不同层次上彼此结合的形式、状态和空间分布，包括原子与电子结构、分子结构、晶体结构、相结构、晶粒结构、表面与晶界结构、缺陷结构等；在尺度上则包括纳米以下，纳米、微米、毫米及更宏观的结构层次。材料的组成与结构是材料的基本表征。它们一方面是特定的合成与制备条件的产物，另一方面又是决定材料性能与使用效能的内在因素，因而在材料科学与工程的四面体（图 1-1）中占有独特的承前启后的地位，并起着指导性的作用。了解材料的组成与结构及它们同合成与制备之间、性能与使用效能之间的内在联系，长久以来一直是无机材料科学与工程的基本研究内容。

性能指材料固有的物理与化学特性，也是确定材料用途的依据。广义地说，性能是材料在一定的条件下对外部作用的反应的定量表述。例如，对外力作用的反应为力学性能，对外电场作用的反应为电学性能，对光波作用的反应为光学性能等。

使用效能是材料以特定产品形式在使用条件下所表现的效能。它是材料的固有性能、产品设计、工程特性、使用环境和效益的综合表现，通常以寿命、效率、耐用性、可靠性、效益及成本等指标衡量。因此，使用效能的研究与工程设计及生产制造过程密切相关，不仅有宏观的工程问题，还包括复杂的材料科学问题。例如，无机结构材料部件的损毁过程和可靠性往往涉及在特定的温度、气氛、应力和疲劳环境下材料中的缺陷形成和裂纹扩展的微观机理；功能器件的一致性与可靠性是功能材料原有缺陷（原生缺陷）、器件制备过程引入的二次缺陷以及在使用条件下这些缺陷的发展和缺陷生成的综合结果。这些使用效能的研究需要具备基础理论素养和现代化学、物理学、数学和工程科学的知识，并依赖于先进的组成、结构和性能测试设备。材料的使用效能是材料科学与工程所追求的最终目标，而且在很大程度上代表这一学科的发展水平。

1.3.2 无机材料结构-性能-工艺之间的关系

材料的性质是组成与结构的外在反映，对材料的使用性能有决定性影响，而使用性能又与材料的使用环境密切相关。要有效地使用无机材料，必须了解产生特定性质的原因——组成和结构、无机材料所具有的性能、实现这些性能的途径和方法——工艺以及环境对无机材料性能的影响，见图 1-2。

1.3.2.1 无机材料的结构层次

考察无机材料的结构可以从以下几个层次来考虑，这些层次都影响无机材料的最终性能。

第一个层次是原子及电子结构。原子中电子的排列在

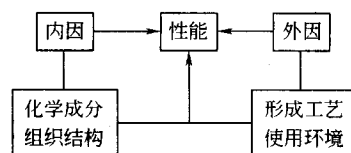


图 1-2 无机材料的组成-结构-性能-工艺之间的关系

很大程度上决定原子间的结合方式，决定材料类型及其热学、力学、光学、电学、磁学等性质。金属、非金属、聚合物等具有各自不同的原子结合方式，而不同无机非金属材料间的原子结合方式也有其差别，从而都表现各自独特的性质关系和变化规律。

第二个层次是原子的空间排列。如果无机材料中的原子排列非常规则且具有严格的周期性，就形成晶态结构；反之则为非晶态结构。不同的结晶状态具有不同的性能。原子排列中存在缺陷会使无机材料性能发生显著变化，如晶体中的色心就是由于晶体中存在点缺陷，而使透明晶体具有颜色，甚至可作为激光晶体。

第三个层次是组织结构或相结构。在大多数陶瓷中可发现晶粒组织。晶粒之间的原子排列变化，改变了它们之间的取向，从而影响无机材料的性能，其中晶粒的大小和形状起关键作用。另外，大多数无机材料属于多相材料，其中每一相都有自己独特的原子排列和性能，因而控制无机材料结构中相的种类、大小、分布和数量就成为控制性能的有效方法。

1.3.2.2 无机材料常见性能

无机材料性能包括热学、力学、光学、电学、磁学性能以及化学性能。表 1-1 列举了无机材料典型的使用性能。

表 1-1 无机材料的性能

类别	典型性能
力学性能	硬度(磨损率、冲击、耐划痕性);强度(弹性模量、拉伸强度、屈服强度);蠕变(蠕变速率、应力断裂性能);延性(延伸率、断面收缩率);疲劳(疲劳极限、疲劳寿命);其他性质(密度、气孔率)
热学性能	热容量;导热性;热膨胀;转变温度;抗热冲击性
光学性能	光吸收;光反射;光折射;光透射;颜色;光衍射;激光作用;光电导性;光辐射
电学性能	导电性;介电性(绝缘);铁电性;压电性
磁学性能	铁氧体磁性;铁磁性;顺磁性;抗磁性;磁导率
声学性能	声吸收;声反射;声透射;吸声系数;降噪系数
化学性能	化学稳定性;腐蚀;氧化;催化性能;纯度

1.3.2.3 无机材料的合成与制备工艺

无机材料的合成与制备工艺可分为五个过程：原料的加工处理与粉体制备→成形→干燥与排塑→固化→制品的加工处理。

(1) 原料的加工处理与粉体制备 用于合成和制备无机材料的原料大多来自天然的硬质矿物，要使其重新化合、造型，必须对矿物进行加工处理，再利用合格粉料配料，然后才能进行各种成形或固化处理。粉体颗粒的大小、级配、形态及其均匀性往往直接影响材料的质量。随着材料性能的不断提高，对矿物原料的要求也愈来愈高。

矿物原料加工处理与粉体制备工艺主要分为五种类型：矿物颗粒的形态处理、热处理、表面处理与改性、化学处理与改性、粉体的化学合成。

矿物颗粒形态是指矿物单体颗粒的形状、尺寸、比表面积、多孔结构、界面特性以及颗粒集合体的填充性与流动性等特征。矿物颗粒形态处理的关键是，在逐步粉碎劈分、磨剥解理或开松的过程中，要求最大限度的保护矿物晶体结构特征，因此可以按矿物晶体形态特征及利用范围分为四种工艺类型：片状矿物的磨剥解理、纤维矿物的松解开棉、颗粒状矿物超细粉碎、晶体颗粒矿物的特殊形态处理。

热处理是采用热加工的方法来改变矿物原料性状的一种重要手段。加热方式依据处理目的而不同，加热条件则依据被处理矿物的热分析结果而定。矿物原料的热处理可分为加热脱水、热分解、预烧三种工艺类型。

表面处理与改性是利用各类助剂，对矿物颗粒表面进行处理的工艺。这种处理可能是物理作用的吸附或包覆，也经常是物理化学的作用。目的是改善或完全改变颗粒表面物理技术