



材料科学与工程专业
本科系列规划教材

无机材料性能学基础

Wuji Caillao Xingnengxue Jichu

主 编 彭小芹

副主编 王 冲、李新禄



重庆大学出版社



材料科学与工程专业
本科系列教材

无机材料性能学基础

Wuji Cailiao Xingnengxue Jichu

主 编 彭小芹

副主编 王 冲 李新禄

重庆大学出版社

内容提要

本书共9章,内容包括材料的成分、结构与结构缺陷,材料的表面结构与性质,固体中的扩散,材料的力学性能,无机材料的热学性质和声学性质,材料的光泽与颜色,材料的电学性质和磁学性质,材料与水的性质,以及材料的纳米尺度效应。本书注重于从材料的组分、微观、细观结构、外界条件来分析讨论与其各种宏观性能的关系,主要阐述无机材料的共性,为学生进一步学习相关专业知识打下坚实的材料学基础。

本书主要面向建筑类院校、系所的无机非金属材料专业(建筑材料工程方向),适合与土木工程专业有相关性的材料类专业的本科生及研究生使用,也可供有关科研、生产人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机材料性能学基础 / 彭小芹主编. -- 重庆:重庆大学出版社,2020.2

材料科学与工程本科专业系列教材

ISBN 978-7-5689-2048-3

I. ①无… II. ①彭… III. ①无机材料—性能—高等学校—教材 IV. ①TB321

中国版本图书馆CIP数据核字(2020)第016011号

无机材料性能学基础

主 编 彭小芹

副主编 王 冲 李新禄

策划编辑:曾显跃

责任编辑:李定群 版式设计:曾显跃

责任校对:邹 忌 责任印制:张 策

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:饶帮华

社址:重庆市沙坪坝区大学城西路21号

邮编:401331

电话:(023)88617190 88617185(中小学)

传真:(023)88617186 88617166

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn (营销中心)

全国新华书店经销

重庆市国丰印务有限责任公司

*

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:16.75 字数:421千

2020年2月第1版 2020年2月第1次印刷

印数:1—2 000

ISBN 978-7-5689-2048-3 定价:45.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换
版权所有,请勿擅自翻印和用本书
制作各类出版物及配套用书,违者必究

前言

本教材编写的出发点是想为与土木工程专业有相关性的无机非金属材料专业(即建筑材料工程方向)的学生打下良好的材料科学基础,通过阐述材料的共性帮助学生将材料科学基础知识与材料具体性能之间建立起一个个连接的纽带。教材注重从材料的组分、微观及细观结构、外界条件来分析讨论与其各种宏观性能的关系,理论性较强,为学生进一步学习相关专业课程及从事材料研究工作打下必不可少的理论基础。本教材作为讲义已使用5届以上,本次出版之前又经过了较大的结构调整和修改。

本书由彭小芹任主编,王冲、李新禄任副主编,参加编写的有万朝均(第1章)、王冲(第2章)、彭小芹(第4章、第6章)、李新禄(第3章、第9章)、吴建华(第5章)、吴芳(第7章)、陈科(第8章)。

由于编者水平有限,疏漏及不当之处在所难免,敬请读者和老师们不吝指正。

编者
2019年9月

目 录

第1章 材料的组成、结构与结构缺陷	1
1.1 固体材料概述——晶体与非晶体	1
1.2 硅酸盐材料	4
1.3 金属材料	11
1.4 高分子材料	16
1.5 材料结构的不完整性	22
1.6 材料的显微结构和性能	25
思考与练习题	27
第2章 材料的表面结构与性质	28
2.1 表面自由能与表面张力	28
2.2 固体材料的表面与表面结构	31
2.3 界面行为	35
2.4 吸附	46
2.5 胶体结构及性质	56
2.6 表面活性剂	65
2.7 烧结	77
思考与练习题	82
第3章 固体中的扩散	84
3.1 概述	84
3.2 扩散定律	87
3.3 影响扩散的因素	89
3.4 反应扩散	92
3.5 离子晶体和共价晶体中的扩散	93
3.6 非晶体中的扩散	94
3.7 扩散与材料加工	94
思考与练习题	97
第4章 材料的力学性能	98
4.1 材料的弹性	98
4.2 材料的塑性	103
4.3 材料的黏性流动	107
4.4 材料的黏弹性	109
4.5 材料的蠕变	110
4.6 材料的理论强度	114
4.7 材料的实际强度	124
4.8 材料的脆性与脆性破坏	127

4.9 材料的疲劳破坏和蠕变破坏·····	131
4.10 金属材料的强化·····	135
思考与练习题·····	146
第5章 无机非金属材料的热学性质和声学性质 ·····	147
5.1 晶格振动·····	147
5.2 无机材料的热容·····	150
5.3 无机非金属材料的热膨胀·····	156
5.4 无机非金属材料的热传导·····	161
5.5 无机非金属材料的抗热振性·····	170
5.6 材料的隔热与防热·····	179
5.7 材料的声学性质·····	181
思考与练习题·····	186
第6章 材料的光泽与颜色 ·····	187
6.1 有关的基础理论·····	187
6.2 材料与光的相互作用·····	191
6.3 金属与非金属材料的光学性质·····	199
思考与练习题·····	201
第7章 材料的电学性质和磁学性质 ·····	202
7.1 导电性能·····	202
7.2 介电性能·····	211
7.3 热电效应及光导电·····	217
7.4 铁电性与压电性·····	219
7.5 物质的磁性·····	221
7.6 磁畴与磁滞回线·····	225
7.7 无机非金属材料的电磁性质·····	227
思考与练习题·····	233
第8章 材料与水有关的性质 ·····	234
8.1 材料与水的一般性质·····	234
8.2 材料与水的化学作用·····	237
8.3 水对材料的腐蚀·····	238
思考与练习题·····	240
第9章 材料的纳米尺度效应 ·····	241
9.1 纳米材料的基本概念·····	241
9.2 纳米材料的物理特性·····	241
9.3 纳米材料的结构及其表征·····	243
9.4 纳米材料的制备·····	248
9.5 纳米材料的应用·····	254
思考与练习题·····	258
参考文献 ·····	259

第 1 章

材料的组成、结构与结构缺陷

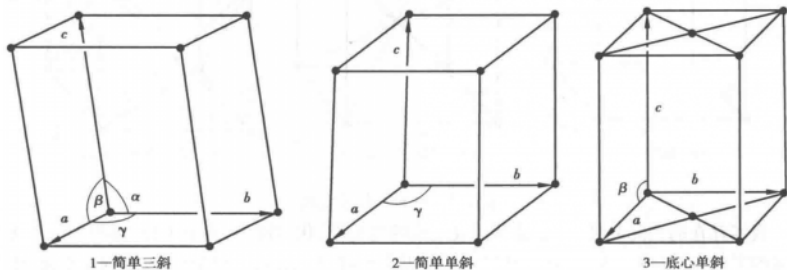
材料具有各种性能,本质上取决于它的组成和结构。材料的组成分为化学组成和矿物组成等。材料的结构可进行多尺度划分。线度尺度在微米级的结构为微观结构,主要研究原子、分子和晶体的结构及其与物质性质之间的关系;线度尺度在目视范围以内的结构为宏观结构;介于微观和宏观尺度之间的结构为亚微观结构,也称细观结构、显微结构等。广义的结构还应包括结构的缺陷,如晶格缺陷以及亚微观乃至宏观的结构缺陷等。

1.1 固体材料概述——晶体与非晶体

固体材料(包括天然的固态物质)按其原子(分子)的聚集状态,可分为晶体和非晶体两大类。内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体为晶体;反之,为非晶体。

1.1.1 晶体

晶体最本质的特征是内部质点在三维空间呈规则的周期性重复排列。研究晶体外形和内部结构中质点排列的几何规律的学科,称为几何结晶学。它是研究晶体结构规律性的基础,研究对象主要是理想晶体。理想晶体内部质点在三维空间作周期性重复排列的方式用空间点阵来表示。所有晶体结构的空间点阵分成 14 种类型,称为 14 种空间格子或布拉菲(Bravais)格子,如图 1.1 所示。



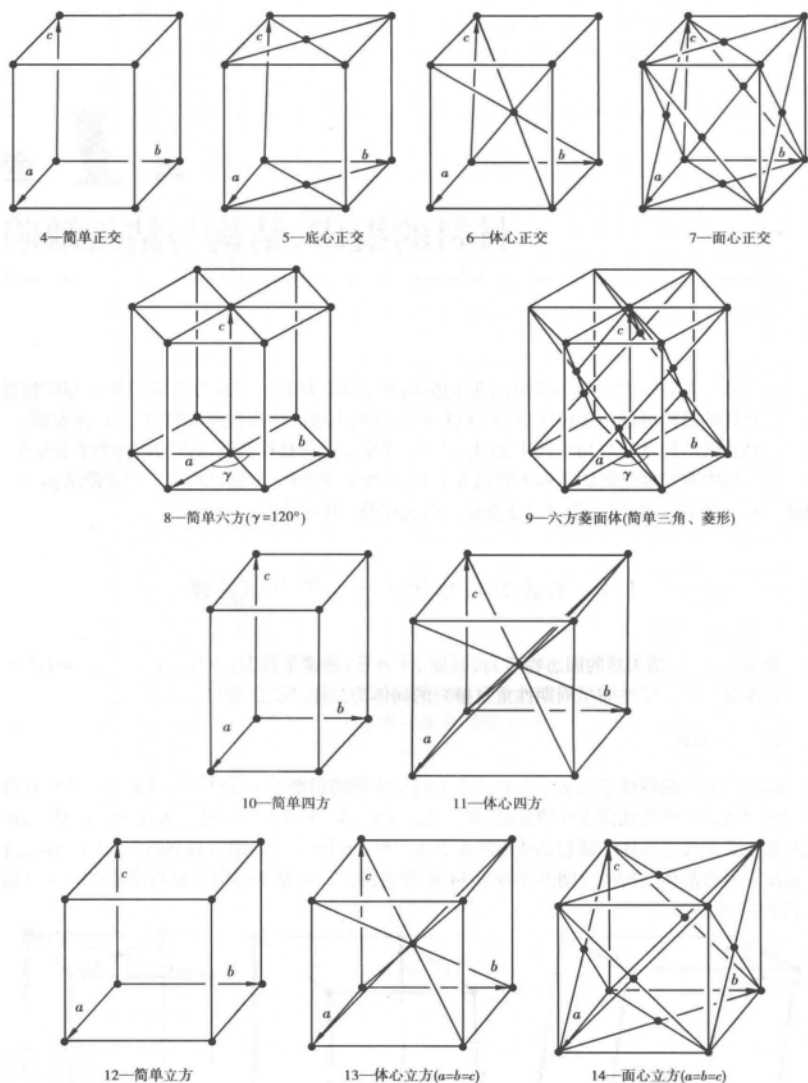


图 1.1 14 种布拉菲点阵

真实存在的实际晶体,由于受到组成元素的电负性、化学键型、原子半径、堆积配位及化合价等的影响,总是或多或少偏离理想晶体,不再具有理想、完整和无限的点阵结构。由此,出现

了研究实际晶体的结构及其与晶体的化学组成、性质之间的相互关系和规律的分支学科,称为晶体化学(又称“结晶化学”)。

从微观和亚微观结构来看,实际晶体大体有以下情况:

(1) 单晶体

单晶体是总体上能为同一点阵所贯穿的晶体,如石英、铜、金刚石及刚玉等单晶体。单晶体虽在自然界里时有发现,但主要还是依靠人工制取。例如,因为天然金刚石稀少,开采困难,人们就通过人工制取的方式来制得钻头级和宝石级的金刚石单晶体。

“镶嵌性晶体”是由边长约为 100 nm 的小晶块(称为镶嵌块)以倾斜度十分微小的排列方式近似平行取向结合而成,可近似地认为基本能为同一点阵所贯穿,因而这种晶体也属于单晶体。可以认为,实际单晶体就是镶嵌块构成的,单晶的嵌块结构现象正是实际晶体不完美性最普通最典型的表现。

(2) 多晶体

很多被称为晶粒的小晶体,彼此被晶界所隔开,晶体的点阵结构存在于每个晶粒内部,而每个晶粒的位向都与相邻晶粒的位向不同,因而晶体的各向异性被相互抵消,这种晶体称为多晶体。大多数晶体工程材料都是多晶体。典型的多晶体材料是各向同性的金属晶体。聚晶金刚石是金刚石多晶体,是由许多十分细小的金刚石微粒(直径为 1~100 μm)聚合而成的颗粒较大的金刚石。其结构致密,除了不透明外,其他性能与单晶体金刚石几乎相同。

由溶液或熔液中结晶出来的晶体一般都是多晶体。

部分实际晶体虽然也是由极细小的单晶体所组成,但它既不同于镶嵌性单晶体,又不同于稍大的单晶颗粒组成的多晶体,这些细微单晶体小到每颗晶粒只有几千或几个晶胞,比一般单晶体小千百倍以上。因而具有比表面积大、吸附能力强、表面活性高等特性。这种晶体称为“微晶体”。例如,炭黑是石墨晶体的微晶体,蒙脱石是高岭石晶体的微晶体(故蒙脱石又称“微晶高岭石”)。“微晶体”与晶体一样,具有规则的点阵结构和固定的熔点。

从各向同性这一点看,多晶体比单晶体与非晶体更为接近。

1.1.2 非晶态固体

非晶态固体与晶体主要区别是其微观结构上不具有远程有序的点阵式周期性结构,宏观性质上没有明显固定的熔点。通常有以下 3 类材料容易产生非晶态:

①氧化物,其中包括 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 As_2O_3 等 A_nO_m 形式的氧化物。在结构上,这些氧化物有 AO_3 型三角形和 AO_4 型四面体形两种空间排列形式。这些三角形或四面体形彼此相接时,至少可通过 3 个顶点的原子形成三维连续网络。因此,当其即使处于高达熔点温度时,黏度仍然很高。

②S 和 Se 的链状分子化合物和有机高分子化合物。

③含氢键化合物(如 HPO_3),由于含氢键,分子规则的排列很难达到且黏度很高。

非晶态固体主要有玻璃体、某些有机高分子化合物和某些生物机体等。玻璃、木炭是典型的非晶体材料。

在玻璃体中,分子排列可看成过冷液体的淬火状态,当温度降到 0 $^{\circ}\text{C}$ 时,晶核生长速度就会变得非常慢,因此,当冷却足够快时,所有材料都会显示出淬火状态。也就是说,从分子动力学理论可以预言玻璃态是普遍存在的。

对于玻璃态的各类材料,存在简单关系为,即

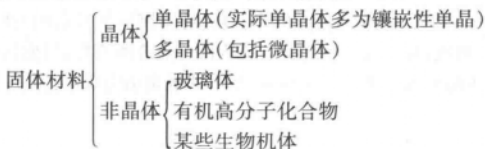
$$\frac{t_g}{t_m} \approx \frac{2}{3}$$

式中 t_g ——玻璃转化温度;

t_m ——熔点温度。

对于简单分子, t_g/t_m 略小于 $2/3$ 。

根据上述分析,对固体材料可作以下更为详细的分类:



络合物既可能是晶体,也可能是非晶体。

凝胶是液体在固体中的两相胶状混合物,凝胶的某些行为(如加热时黏度下降)犹如非晶态固体一样,尽管组成凝胶的固体可能是晶体。

1.2 硅酸盐材料

硅酸盐是除有机碳化合物之外数量最多的化合物。硅酸盐材料的主要成分是硅和氧。氧和硅是地壳中含量最多的两种元素,分别为 50% 和 26%。硅主要以硅酸盐或硅石(二氧化硅)的形式存在,在自然界中几乎不存在单质硅。正如碳是构成有机化合物不可缺少的元素,硅是构成岩石的主要元素之一,故地壳的大部分由硅石和硅酸盐构成。石英是最常见的天然硅石,长石、云母、黏土、石棉及滑石等是最常见的天然硅酸盐。硅酸盐材料无论作为原材料或工业产品,在许多行业都占有重要地位,在建筑材料行业尤为重要。

硅酸盐的化学组成比较复杂,这是因为其正离子甚至包括负离子在内,都可被许多其他的离子全部或部分取代。硅酸盐大多为晶体,同时含有共价键与离子键,甚至还含有范德华键。因此,硅酸盐结构是所有无机固体中最复杂的。

硅酸盐的化学式有 3 种表示方式:第一种是把构成硅酸盐的氧化物按 1 价碱金属氧化物,2 价、3 价金属氧化物,最后是 SiO_2 的次序书写(有 H_2O 的写在 SiO_2 的后面),如高岭石为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,绿宝石为 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$;第二种是无机络盐的写法,先是 1 价、2 价的金属离子,其次是 Al^{3+} 和 Si^{4+} ,最后写 O^{2-} (有 H_2O 的将 H^+ 写在相当于 1 价金属离子的位置),如高岭石为 $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$,绿宝石为 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$;第三种表示式称为结构式,如高岭石为 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$,绿宝石为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 。

常见的硅酸盐材料主要有晶体、熔体、玻璃体及凝胶体等形式。

1.2.1 硅酸盐晶体

(1) 硅酸盐晶体的结构类型

硅酸盐晶体结构中最基本的结构单元是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 。根据硅氧四面体在硅酸盐晶

体中不同的连接方式,硅酸盐晶体的结构分为以下4种类型:

1) 含有限硅氧团的硅酸盐

① 岛状结构硅酸盐

这种硅酸盐中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体呈孤岛状,各顶角之间并不互相连接,每个 O^{2-} 除已经与一个 Si^{4+} 相接外,剩下的一价可与其他金属离子连接,使化合价达到饱和。因此, $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间是通过金属离子连接起来的。在这种硅酸盐中氧硅比为4,金属阳离子可以是 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Be^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Zr^{4+} 等。这类硅酸盐因各个方向上结合力分布差异不大,故没有显著的解理,常呈粒状。镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 是这种结构的代表(见图1.2)。

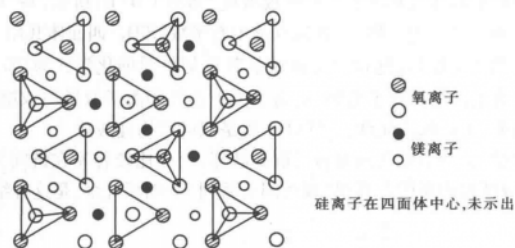


图1.2 镁橄榄石的理想结构

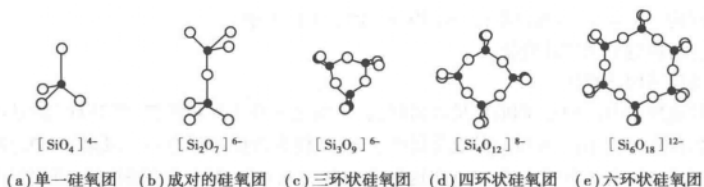
硅酸盐水泥熟料中的硅酸二钙 Ca_2SiO_4 (即 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)也属于岛状结构硅酸盐。其中, $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 的结构中, Ca^{2+} 的配位数为6,即6个 O^{2-} 与 Ca^{2+} 相配位形成 $[\text{CaO}_6]$ 八面体, Ca^{2+} 的配位相当规则,因此比较稳定,在常温下几乎是惰性的; $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 的结构中, Ca^{2+} 的配位数有8和6两种,配位不规则,因而相当活泼,常温下就能与水发生反应。因此, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 是水泥熟料中希望得到的主要矿物之一,而 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 则应尽量避免其形成。

② 组群状结构硅酸盐

在有限硅氧团结构中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体除孤立状态存在外,也可成对和成环,这就形成组群状结构硅酸盐。这类结构是2个、3个、4个或6个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过公共氧相连接形成单独的硅氧络阴离子,把一个硅氧络阴离子看成一个结构单元,那么,每个结构单元所含 $[\text{SiO}_4]$ 四面体总数是有限的,如图1.3所示,硅氧络阴离子之间再通过其他金属正离子连接,使化合价达到饱和。其中,硅氧四面体之间已公用的氧(O^{2-})其电价已饱和,一般不再与别的金属正离子配位,因而公用氧被称为“非活性氧”(也称桥氧);对硅氧四面体上只用去一价的 O^{2-} 称“活性氧”(也称非桥氧),因其还有剩余的电价,故还可与其他金属正离子相配位。由6个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过桥氧连接起来的单独硅氧络阴离子构成的硅酸盐,如绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$,其结构中存在比较大的环形空穴,因而具有很低的热膨胀系数($1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),当有价数低而半径小的离子(如 Na^+)存在时,将呈现显著的离子导电,因而具有较大的介电损耗。

2) 链状结构硅酸盐

每个硅氧四面体上有2个 O^{2-} 变成非活性氧(即桥氧)构成一维空间无限伸展的连续长链,称为单链链状结构,其重复单元的化学式为 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$,如图1.4(a)所示。链与链之间通过金属正离子相连。这种单链结构的矿物如顽辉石 MgSiO_3 ,基本上是无限的 $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$ 链由 Mg^{2+} 联系在一起。

图 1.3 组群状结构 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的几种连接

两条相同的单链通过未共用的氧可以形成双链,如图 1.4(b)所示,双链中每一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的顶角平均有 2.5 个为共用,或者说双链中有半数 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用 2 个顶角,另有半数 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用 3 个顶角,这种双链硅酸盐其重复单元的化学式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ 。链上未饱和的 O^{2-} 的化合价由其他正离子饱和,正离子位于这些阴离子双链与双链之间并把它们联系起来。例如,透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 就是双链结构硅酸盐。

任何链状硅酸盐,其较弱的链间键容易遭受破坏,因此比较容易在链间发生解离,呈柱状或纤维状。例如,双链结构角闪石石棉(属透闪石系列)为细长纤维,是这种结构的典型代表。

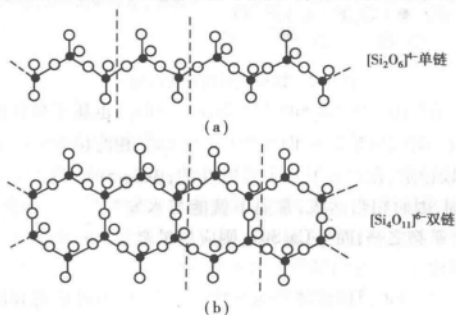


图 1.4 硅氧四面体的链状连接

3) 层状结构硅酸盐

若每一个硅氧四面体的某一个面上的 3 个氧原子都是公共氧,这样便得到向二维空间无限伸展的六节环状硅氧层(见图 1.5)。在这个无限硅氧层中,取出一个矩形单位(见图 1.5(c)),可将其视为硅氧层的重复单元,则不难看出这个重复单元的化学式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$,也就是说,这个无限硅氧层的化学式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n^{4n-}$ 。层中每一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中只有一个活性氧可与其他正离子结合,常见的正离子有 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等。由于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接成层状,故金属正离子的配位多面体也连成层状,即形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层或 $[\text{MgO}_6]$ 八面体层等在空间交叉分布。在实际的层状结构硅酸盐中,如果 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 或 Mg^{2+} 及其他与 Si^{4+} 不等价的离子取代,使结构中正电荷减少,故相应应有 $(\text{OH})^-$ 离子取代 O^{2-} ,以保持电价平衡,则 $[\text{AlO}_6]$ 八面体或 $[\text{MgO}_6]$ 八面体相应成为 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体或 $[\text{MgO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体,它们分别称为水铝石和水镁石。因此,层状结构硅酸盐实际是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 或 $[\text{MgO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体构成,层与层之间存在空隙。

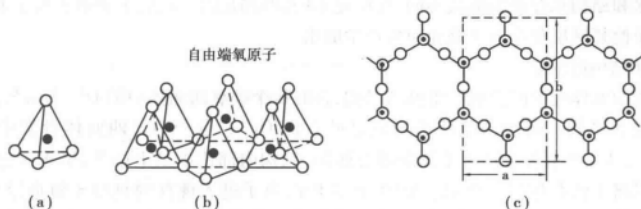


图 1.5 层状硅酸盐中的四面体

层状结构有两种类型,即双层型和三层型。

双层型也称单网层,以高岭石为这种结构的典型代表,故也称高岭石型。其 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层中的活性氧(自由端氧原子)全部指向一个方向,由一层硅氧四面体层与一层水铝石或水镁石八面体层组成一个单网层,单网层与单网层之间是靠一个单网层的底部 O^{2-} 与另一个单网层的顶部 $(\text{OH})^-$ 以氢键结合,氢键的键力较弱,故层状结构晶体往往从单网层之间解理,这就是自然界中高岭石常以小薄片状出现的原因。由于单网层结构单元层内部正负电荷已达到平衡,则层间空隙中不再需要配位其他金属正离子。

三层型也称复网层,以云母为这种结构的典型代表,故也称云母型,其复网层是由两层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层(一层活性氧指向下,另一层指向上)中间夹着一层水铝石或水镁石层结构,即由两层硅氧层和一层金属正离子层共三层为一个结构单元。

复网层与复网层之间的联系有两种:一种是每一复网层都是电中性的,层与层之间靠分子键联系,这种联系很弱,故很容易解理。例如,滑石就是这种复网层结构,故滑石具有良好的片状解理,从而具有滑腻感。由于这种复网层结构的每一复网层都是电中性的,因此,层间空隙中一般也不再需要配位其他金属正离子。另一种情况是复网层不是电中性的,正负电荷未达到平衡,层间空隙中需配位其他金属正离子以使电荷达到平衡,层与层之间由统计性离子键联系。例如,白云母就是这种复网层结构,其硅氧层中有 $1/4$ 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代使复网层负电荷过剩而导致正负电荷不平衡,故复网层与复网层之间有 K^+ 进入以平衡负电荷。 K^+ 的配位数为12, K^+ 处于两复网层的六节环的空隙间,呈统计性分布,因此,与硅氧层结合力相对较弱,故白云母在这层面上易发生解理,可被剥成片。如果白云母中 K^+ 被 Ca^{2+} 取代,同时硅氧层内有 $1/2$ 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代,则成为珍珠云母 $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$,因为 Ca^{2+} 为二价离子,与 K^+ 相比使复网层与复网层之间联系增强,故珍珠云母不容易解理。

层状结构硅酸盐都含有以 OH^- 形式存在的结构水。对某些层状结构硅酸盐还含有以 H_2O 形式存在的结合水(非结构水)。与结构水相比,结合水由于结合不牢固,比较容易失去,而且在失去时不会发生晶格的破坏。例如,蒙脱石(微晶高岭石) $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 由于结构中 Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 取代,结果使每一复网层不显现电中性,有少量负电荷过剩,使复网层之间产生斥力,因而使略带正电的水合离子容易进入层间,以平衡电荷,并使 c 轴随水的含量而变化,其变化范围为 $0.96 \sim 2.14 \text{ nm}$,故蒙脱石又名膨润土。其结合水的多少可随空气湿度变化而变化。结合水量增加则膨胀,水量减少则收缩。直至这种结合水全部脱去,只要不发生结构水失去,其晶体结构将不受破坏。这种结合水也称“层间水”。

随层间水进入的正离子,使电价平衡,但易于被交换,使该矿物具有较高的阳离子交换能

力。层间水和结构水存在的形式不同,性质也不同,但都是因为较低价数的正离子取代较高价数的正离子使复网层负电荷过剩而引发产生的水。

4) 架状结构硅酸盐

由硅氧四面体在空间组成三维网络结构,这时每个硅氧四面体中的 O^{2-} 全为公共氧,这种结构就是架状结构。典型的架状结构就是硅石 (SiO_2)。当 $[SiO_4]$ 四面体骨架中有 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代时,使某些氧原子产生不饱和键合轨道,结构内部达不到电中性,结果碱金属原子或其他原子以离子状态存在于格架空隙中,而它们的电子进入现存的氧原子轨道以平衡电价。由于进入空隙的离子不同,便形成许多不同成分的架状结构硅酸盐。长石就是一族重要的架状结构硅酸盐,如其中的正长石 $KAlSi_3O_8$, 内部有 $1/4$ 的 Si 原子被 Al 原子取代,并且每个 Al 原子伴有一个 K 原子形成疏松的架状结构,且各个方向上结合力强弱不一,故长石在某一方向上有较好的解理。

(2) 硅酸盐晶体的结构特点

①构成硅酸盐的最基本单元是 $[SiO_4]$ 四面体,四面体以 4 个 O^{2-} 为顶点, Si^{4+} 位于四面体的中心,故 Si^{4+} 的配位数是 4。

② Si^{4+} 与 Si^{4+} 之间没有直接的键相连,它们通过 O^{2-} 相连接, Si-O 键的离子键性占 38%, 故 Si-O 之间的共价键性较突出,结合力很强,而 R-O (R 代表金属正离子) 之间离子键性相对较突出。

③ $[SiO_4]$ 四面体既可在结构中孤立地存在,也可通过共顶点相互连接, Si-O-Si 的结合键并不形成一直线,而是一折线。夹角一般为 145° 。 $[SiO_4]$ 四面体之间几乎没有共边的,从不共面。

④ Al^{3+} 可在无限的 $[SiO_4]$ 四面体骨架中置换出一部分 Si^{4+} 而占据其位置,成为铝氧四面体 $[AlO_4]$, 与 $[SiO_4]$ 四面体一起组成无限的硅(铝)氧骨架; Al^{3+} 也可以铝氧八面体 $[AlO_6]$ 的形式存在于 $[SiO_4]$ 四面体的骨架之外,它与 $[SiO_4]$ 四面体结合而成为铝硅酸盐。以上两种情况,铝离子的配位数分别是 4 和 6。

⑤ O^{2-} 可在硅氧或铝氧骨架中,也可以 OH^- 的形式存在于骨架之外。硅酸盐晶体结构中还常出现一些附加的负离子如 F^- 、 Cl^- 、 OH^- 、 O^{2-} 等,它们在结构中一般占据空隙位置。

1.2.2 硅酸盐熔体

硅酸盐熔体与玻璃、水泥、陶瓷等生产过程有着密切的关系。

熔体的结构既不同于气体的完全无序结构,也不同于晶体的完全有序结构。其结构介于气体和晶体之间,与玻璃体相似,为近程有序远程无序结构。

一般来说,金属离子比硅离子大,化合价比硅低,因而 R-O 键 (R 表示金属原子) 比 Si-O 键弱,硅对氧离子的吸引力比金属离子强,所以 $[SiO_4]$ 四面体较易形成。当熔体中氧硅比为 4:1 时,它们就形成独立的硅氧四面体,当氧硅比小于 4 时,则出现氧为 2 个硅离子共有的“二聚体” $[Si_2O_7]^{6-}$ 、“三聚体” $[Si_3O_{10}]^{8-}$ 等。核磁共振光谱研究证实,硅酸盐熔体中有许多聚合程度不等的阴离子团平衡共存。也就是说,硅酸盐熔体倾向于形成相当大的(但大小不一的)、形状不规则的、短程有序离子聚集体。

当熔体中有 Al^{3+} 离子存在时, Al^{3+} 不能独立形成硅酸盐类型的网络,但能置换 Si^{4+} 。被 Al^{3+} 置换后的熔体结构与置换前的相比, Al^{3+} 离子并不明显地改变熔体的结构。

在硅酸盐熔体中引入 K_2O 、 Na_2O 会导致 $[SiO_4]$ 四面体聚集体中桥氧的断裂,这是因为 $K-O$ 、 $Na-O$ 的键强比 $Si-O$ 的键强弱得多,因而氧离子容易被 Si^{4+} 离子从 K^+ 、 Na^+ 处吸引走。当部分桥氧断裂后,熔体中阴离子团变小、黏度降低、结晶倾向增加。

硅酸盐熔体的具体结构和熔体的黏度等性质取决于熔体的化学组成和温度。

1.2.3 硅酸盐玻璃体

固体状的玻璃体是热力学不稳定物质,可被视为“被冻结了的熔体”,是一种具有固体外观的“过冷液体”,对熔体结构有一定的继承性,不具有规则的远程有序结构。

硅酸盐玻璃中结构最简单的是石英玻璃(仅有 SiO_2 的单组分玻璃)。其中, O^{2-} 围绕 Si^{4+} 形成 $[SiO_4]$ 四面体,并以共用顶角连成连续的三维网络,只是这些网络没有对称性和周期性,但网络分布近程有序,在 3~4 个环(硅氧四面体连成的环)的范围(相当于 2~3 nm)内 $[SiO_4]$ 四面体排列是有序的,如图 1.6(a)所示。

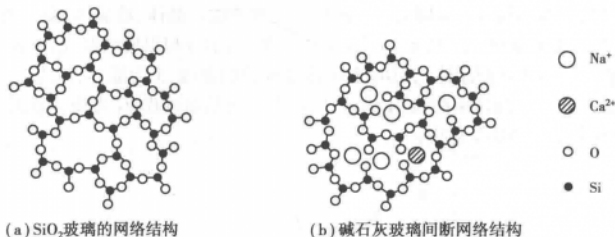


图 1.6 玻璃网络结构的二维示意图

碱金属或碱土金属硅酸盐玻璃是二组分玻璃(还有三组分、多组分硅酸盐玻璃),这些玻璃中 $[SiO_4]$ 四面体形成的不规则网络和石英玻璃基本相似,如图 1.6(b)所示。 SiO_2 是典型的玻璃形成剂(也称网络形成剂),而 R_2O 、 RO (1价、2价金属氧化物)则是网络改变剂,也称调节剂。 R^+ 、 R^{2+} 离子会破坏 $Si-O$ 网络,断裂桥氧,每断裂 1 个桥氧就出现 2 个非桥氧离子,使玻璃黏度降低(与石英玻璃相比),网络改变剂的阳离子填充到网络的空隙里,不均匀分布于玻璃中。当加入 RO 、 R_2O 直到 SiO_2 与 RO (或 R_2O)之比降到 1:1 以前,结构中硅氧网络依然存在,此时每个 $[SiO_4]$ 四面体至少仍和其他 3 个 $[SiO_4]$ 四面体相连,所以还能形成玻璃。若再增加 RO (或 R_2O)到 SiO_2 : RO (或 R_2O) = 1:2 以后,则网络改变极大,某些 $[SiO_4]$ 四面体仅和其他 2 个 $[SiO_4]$ 四面体相连。加入 RO (或 R_2O)越多,玻璃的成核结晶速率也越快,形成玻璃就越困难。当组成范围介于二硅酸盐($R_2O \cdot 2SiO_2$ 或 $RO \cdot 2SiO_2$)和偏硅酸盐($R_2O \cdot SiO_2$ 或 $RO \cdot SiO_2$)之间时,玻璃网络可能以链状结构存在。当 R^+ 、 R^{2+} 浓度超过偏硅酸盐时,其结构将主要是岛状、环状和链状 $[SiO_4]$ 四面体。当体系中只有独立的 $[SiO_4]$ 四面体时,则众多孤立 $[SiO_4]$ 四面体中的 4 个活性氧仅以弱的离子键 $Na-O$ 或 $Ca-O$ 连接,不再形成玻璃。

Ca^{2+} 和 Na^+ 都是玻璃改变剂,但二价 Ca^{2+} 连接的非桥氧比一价 Na^+ 牢固,可提高网络密实度,阻碍碱金属离子从网络间隙渗析出去,因而提高了玻璃的化学稳定性。

玻璃中 K_2O 和 Na_2O 作用相当, MgO 和 CaO 作用相当, Al_2O_3 的作用有两种情况:当 Al_2O_3 含量少时, Al^{3+} 取代 Si^{4+} 而进入网络, Al^{3+} 以 $[AlO_4]$ 四面体形式存在于网络中, $[AlO_4]$ 和 $[SiO_4]$ 配位体形状相似,只是 $[AlO_4]$ 四面体有多余的负电价,所以必须吸引一价或二价正离

子以平衡电荷,当更多的金属离子被网络吸引时,在一定程度上增加了网络的致密性,从而提高了玻璃的化学稳定性;当 Al_2O_3 的量增加到某一数值以后,部分 Al^{3+} 出现高配位,形成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体,就没有网络形成剂的性质而成为网络改变剂了,这种氧化物称为中间剂。

如果有序只是短程的或局部的,则认为这样的固体是无定形的,即非晶体,玻璃就是非晶体。

只有从熔体中析晶特别困难时,才形成玻璃态。从熔体中析晶需要温度和浓度条件,从理论上讲,熔体冷却到析晶温度(相转变温度),会发生相转变而形成新相——晶体(微小晶体),但实际上由于微小晶体的熔点(凝固点)比普通晶体低,故熔体冷却到析晶温度时,并不产生新相,而要等冷却到比析晶温度更低的某一温度时才会出现晶体。此时,应析晶而未析晶的液体称为过冷液体,是一种热力学不稳定状态,玻璃体就是这种亚稳态固体;另一方面,从液相中析出新相的过程看,新相首先是以微小晶体出现的,而微小晶体的溶解度大于普通晶体,故虽处在析晶的相变温度下,对这些微小晶体来说,并未达到饱和,微小晶体也不会从液相中析出来,除非将温度降到更低,以降低微小晶体的饱和浓度。晶体、玻璃体、微晶玻璃的形成与温度、冷却速度的关系如图 1.7 所示。图 1.7 中,ABC 表示冷却很慢的曲线,A 为液体,B 为完全结晶过程,C 为固体(即晶体),ADE 表示冷却较快的曲线,A 为液体,D 为过冷液体,E 为玻璃;AFGH 表示中等冷却速率曲线,A 为液体,F 为部分结晶过程,G 为微晶在过冷液体的基体中,H 为微晶分布于玻璃基体中。

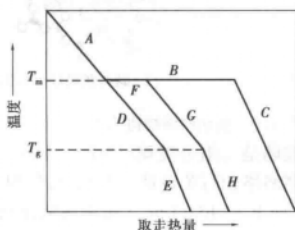


图 1.7 不易结晶物质的冷却曲线示意图

不是所有的物质都能形成玻璃。只有在熔体的析晶饱和和浓度大,即难以达到析晶饱和和浓度形成晶体,熔体黏度大(见表 1.1),并且当温度下降时黏度迅速增长,使体系无法排列有序时,才能形成玻璃;反之,任何种类的玻璃形成物质,在熔点以下的温度保温足够长的时间都能析晶,所以形成玻璃的关键是熔体应该快速冷却以越过析晶阶段。另一方面,当冷却进行得足够快时,从分子动力学理论可以预言玻璃态又是普遍存在的。

表 1.1 某些玻璃形成物质和非玻璃形成物质在熔点时的黏度

玻璃形成物	熔点/℃	黏度/(Pa·s)	非玻璃形成物	熔点/℃	黏度/(dPa·s)
BeF_2	540	$> 10^5$	LiCl	613	0.02
B_2O_3	460	10^4	CdBr_2	567	0.03
GeO_2	1 115	10^6	Na	98	0.01
SiO_2	1 710	10^6	Zn	420	0.03

玻璃体不仅对玻璃制品有意义,而且在水泥熟料、混凝土掺合料等材料的制备中也往往希望其具有无定形结构,以便有更高的化学反应活性。

1.2.4 硅酸盐凝胶体

硅酸盐凝胶是液体在固体中两相胶体混合物。其中,液、固组分混合如此密切,以至于材料的行为如同非晶态固体一样,尽管其中固体可能是晶体。

凝胶可由溶胶制成,溶胶是指平均尺寸约小于 100 nm 的极细固体微粒在液体中的胶态悬浮体。如果溶胶中的胶态微粒连接在一起形成固体网络,而液体或者包含在微粒之间极细微的毛细管中,或者包含在格架中极小的空洞内,则得到凝胶。如果液体沿极细的细管渗透进入固体(通常伴有膨胀),也可以形成凝胶体。

如果固定液体的固体格架是由长分子链构成,或者微粒只在某几点结合在一起,则此凝胶称为弹性凝胶。当温度升高时,弹性凝胶变得更像液体,因为微粒之间或分子之间的结合因热运动而削弱。例如,动物胶就是一种以长链蛋白质构成储水固态格架的弹性凝胶。沥青也是一种弹性凝胶,只是更为复杂而已。

如果固定液体的固体格架,类似于网络聚合物结构,则此凝胶为硬凝胶。当温度升高时并不明显变软,这类似热固性聚合物。硅酸盐水泥的主要水化产物水化硅酸钙,就是一种常见的硬凝胶。硅胶也是一种。它是由刚性 $[\text{SiO}_4]$ 四面体三维网络构成,水分子被捕集在三维网络间隙之中,是非晶体物质。

1.3 金属材料

在已发现的化学元素中,金属元素占了 3/4。相对密度小于 5 的金属被称为轻金属,如铝、镁、钛等;相对密度大于 5 的金属被称为重金属,如铁、铜等。通常还把铁和铁基合金称为黑色金属,其他金属称为有色金属。

金属广为人知的特性是:良好的导电和导热性;良好的塑性变形能力;不渗透性和具有特殊光泽(金属光泽)等。金属材料之所以得到广泛应用,是因为它还具有变形成形和高强度等综合性能。

金属的特性与其化学键(金属键)的本质密切相关,与金属原子在空间的排列方式密切相关,即金属的性质取决于金属的内部结构。固态金属通常都是晶体。

1.3.1 金属原子的结合——金属键

金属原子的结构特点是原子最外层只有 1~2 个价电子,原子核对最外层价电子的吸引力较弱,故原子很容易丢失其价电子而成为正离子,正离子按一定的几何规则在空间排列,并在各自的平衡位置上作热振动。脱离了原子核束缚的价电子成为自由电子,它们在正离子之间不停地作高速运动。与离子键和共价键不一样,价电子将不为某个或某两个原子所专有而为全体原子所共有,形成所谓“电子气”。金属正离子与自由电子之间产生静电引力,使金属原子(正离子)结合成一个整体,这种结合方式称为金属键。金属晶体中极个别的正离子在某一瞬间可能与自由电子结合成原子,而这种结合只是暂时的,顷刻间又可能失去电子,成为正离