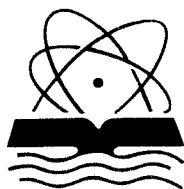


福建省自然科学著作出版基金资助出版

无机材料化学

·上册·

曾人杰 著



厦门大学出版社

序 言

材料是国民经济的物质基础,材料应能满足人们对于物质文明和精神文明生活的需求,应能提供构筑社会各种工程所需要的物资。材料科学就是根据人们和社会的要求,研究把原料处理成适合于应用的材料的科学。材料科学是立足于物理学和化学这两门基础学科之上的。由于化学家对于物质结构和成键规律有深刻的认识,并掌握着精湛的化学反应实验技术,因此能够在探索 and 开发具有新组成、新结构和新功能的材料方面,在材料的加工、复合和集成以构制新的功能器件方面,发挥重要的作用;从而在近 20 年来,建立和发展起材料化学这门新的学科。材料化学家运用物理化学、固体化学以及固体物理的理论,研究和解决现代信息社会对材料的需求问题。材料化学的产生和迅速发展,生动地反映了现代科学技术各领域的互相交叉、渗透、融合和创新。

在我国许多高等院校中都设有材料化学系、专业或课程,有关材料化学的著作和研究论文也层出不穷,厦门大学在这方面是比较领先的。继唐小真教授等编著了《材料化学导论》(高等教育出版社,1997 年)之后,曾人杰博士又写了这本《无机材料化学》。这是他在多年讲授该门课程和进行研究所形成的讲义基础上,经过 3 次修改和试用写成的,其中的大部分章节曾分别约请有关专家

审阅过。此书内容涉及到无机材料化学的大部分领域，内容翔实新颖。该书可以作为高等学校有关学科高年级本科生和研究生的教材，也可供有关科技人员参考。该书的出版，对于传播材料化学知识将是一项有益的奉献。

苏勉曾

2000年9月于

北京大学化学与分子工程学院

北京,100871

前 言

正如本书绪论中所论述的,无机材料化学是无机材料科学中最核心的部分,主要研究无机非金属材料制备、组成、结构、表征、性质和应用。它和固体化学的研究对象和范畴基本相同,但前者属于应用学科,后者则是基础学科之一。无机材料化学在国际上只有 30 多年、国内仅有近 20 年的历史。它正在蓬勃兴起,发展空间很大。无机材料化学,特别是其中关于精细陶瓷和纳米材料的内容,是目前材料科学和化学领域中最活跃的部分。

回国以来,我几乎是全力以赴地在写这本书。近 5 年的时间是在十分兴奋、紧张有时甚至是极度疲倦中度过的,现在终于付梓,心下欣喜与释然,不言而喻。

本书上册已两次成功地送审,重写的第三稿又经再审:胡盛志(厦门大学教授)第一、二章;张颖(厦门大学教授、博导)第二章的 § 2.5 节;陈楷(华南理工大学教授、博导)第三章;苏勉曾(北京大学教授、博导)第四、五章;陈文哲(福州大学教授、博导)第六章。厦门大学王发杨老师对第六章也提出了许多宝贵的意见。

本书下册文稿也已两次送审并获首肯,其中三章重写的第三稿也又经再审:赵景泰(中国科学院上海硅酸盐研究所教授、博导)第八章;朱世富(四川大学教授、博导)和胡盛志第九章;胡和方(中国科学院上海光学精密机械研究所研究员、博导)和林凤英(中国科学院上海光学精密机械研究所研究员)第十章;胡先志(信息产业部武汉

邮电科学研究院高级工程师)第十章的 § 10.8 节。下册的内容有:第七章固体中的扩散过程,第八章相变(二):各种类型相变概述,第九章相变(三):成核与生长,第十章玻璃态,第十一章固相反应和第十二章烧结。

作者感谢福建省自然科学著作出版基金的资助和评审人员的中肯意见。正是由于这些评审结果,才使得作者下定决心,按照专著的形式,几乎重写了全书。

作者感谢厦门大学化学化工学院暨材料科学与工程系和化学系的领导及同仁对此书的支持和帮助。作者感谢蔡启瑞院士对该书的扶植。作者旁听过曾文臻副教授讲授与该书同名的课程一遍,受到过不少的启发。

作者感谢厦门大学出版社宋文艳副总编辑和眭蔚责任编辑,感谢二审、三审的编审们为该书付出的辛勤劳动。庞起、潘家鸿、张坚强、陈江溪、张林春、李珏、龔磊和赵雅青参加了本书的校核和制图。本书的格式遵循国家标准,在细节上参考了陈浩元主编的《科技书刊标准化 18 讲》(北京师范大学出版社,1998)。

作者希望此书能为从事固体化学、材料化学、材料科学、材料学、材料物理化学、材料工程、应用化学、金属学和半导体材料的师生以及研究人员提供一本教学科研参考书。如果读者能受益于斯,作者将感到无比的欣慰。

曾人杰

2001 年 1 月于

厦门大学化学化工学院

厦门, 361005

E-mail: rjzeng@hotmail.com

目 录

序 言

前 言

第一章 绪论:无机材料化学学科探讨	(1)
§ 1.1 无机材料化学与材料科学和固体化学的关系 ..	(1)
§ 1.2 无机材料化学的定义和研究范围	(4)
§ 1.3 无机材料化学在材料科学中的地位	(8)
§ 1.4 与无机材料化学渊源有关的三个方面	(9)
§ 1.5 无机材料化学学科在我国的发展	(11)
§ 1.6 概述与展望	(15)
参考文献	(16)
第二章 相变(一):晶型转变及其控制方法	(19)
§ 2.1 可逆与不可逆晶型转变	(20)
§ 2.2 重构式与位移式晶型转变	(24)
§ 2.3 BaTiO_3 的晶型转变和烧结温度的控制	(28)
§ 2.4 SiO_2 的晶型转变和应用	(29)
§ 2.5 ZrO_2 的晶型转变和陶瓷增韧	(34)
§ 2.6 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{S})$ 和 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{C}_3\text{S})$ 的晶型转变和 水泥生产工艺控制	(39)
§ 2.7 晶型转变的其他控制方法	(41)
2.7.1 异相对晶型转变的阻滞作用	(41)
2.7.2 晶界对体积效应的缓冲作用	(42)
习题	(42)
参考文献	(44)

第三章 多元凝聚系统相图及其应用	(46)
§ 3.1 二元系统相图	(47)
3.1.1 KF - BaTiO ₃ 系统和提拉法低温制备 单晶	(47)
3.1.2 CaO - Al ₂ O ₃ 系统和转熔过程的包晶 反应	(48)
3.1.3 CaO - SiO ₂ 系统和二液分层及复杂的二 元系统相图	(50)
3.1.4 Na ₂ O - SiO ₂ 系统相图富硅部分和 BaB ₂ O ₄ 低温相的制备	(54)
3.1.5 MgO - NiO 和 CaAl ₂ Si ₂ O ₈ - NaAlSi ₃ O ₈ 系 统及分级结晶现象	(56)
3.1.6 Al ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ 系统及 Li ₂ O - Nb ₂ O ₅ 系统 和同成分熔点	(58)
3.1.7 SiO ₂ - Al ₂ O ₃ 系统和 3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (A ₃ S ₂) 的性质	(60)
3.1.8 MgO - CaO 系统和共晶转变点	(63)
3.1.9 MgO - SiO ₂ 系统及其在耐火材料工业中 的应用	(65)
3.1.10 CaO - ZrO ₂ 系统相图富锆部分和 ZrO ₂ 晶型转变的控制	(67)
§ 3.2 三元系统相图	(69)
3.2.1 基本原理和基本类型	(69)
3.2.2 CaO - Al ₂ O ₃ - SiO ₂ 系统相图及其在水泥 工业中的应用	(93)
3.2.3 Na ₂ O - CaO - SiO ₂ 系统相图及其在玻璃 生产中的应用	(101)

3.2.4	$K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系统相图及其在瓷器生产中的应用	(106)
3.2.5	$MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系统相图及其在无机非金属材料制备中的应用	(111)
§ 3.3	四元系统相图	(116)
3.3.1	基本原理	(116)
3.3.2	$CaO - C_2S - C_{12}A_7 - C_4AF$ 系统相图及其在水泥生产中的应用	(127)
习题		(134)
参考文献		(138)
第四章	缺陷化学	(140)
§ 4.1	引言	(140)
4.1.1	理想晶体和实际晶体	(140)
4.1.2	缺陷分类及缺陷化学研究的对象和方法	(142)
§ 4.2	点缺陷的类型	(145)
4.2.1	热缺陷	(145)
4.2.2	杂质缺陷	(145)
4.2.3	非化学计量缺陷	(145)
4.2.4	电子缺陷和带电缺陷	(146)
§ 4.3	弗仑克尔缺陷	(147)
§ 4.4	肖特基缺陷	(149)
§ 4.5	杂质缺陷	(152)
§ 4.6	电子缺陷和带电缺陷	(154)
§ 4.7	点缺陷和缺陷反应表示法及点缺陷的研究方法	(155)
4.7.1	克罗格-明克符号	(156)

4.7.2	色心(colour centre)及点缺陷的研究 方法	(158)
4.7.3	缺陷反应及其书写原则	(161)
§ 4.8	材料超亲水或两憎(amphiphobic)表面的 研制	(164)
4.8.1	项目的由来:1997 年 Nature 上关于 高度两亲(amphiphilic)表面的论文	(165)
4.8.2	研发的热点:制作材料的超亲水或两憎 表面	(166)
4.8.3	作者的分析:制作材料超亲水或两憎 表面技术的关键和难点	(168)
§ 4.9	热缺陷的平衡和浓度	(171)
4.9.1	热缺陷浓度的计算	(171)
4.9.2	影响热缺陷浓度的因素	(175)
§ 4.10	缺陷的缔合和缺陷簇	(177)
习题		(181)
参考文献		(183)
第五章	固溶体和非化学计量化合物	(187)
§ 5.1	固溶体的定义和分类及固溶反应的书写 原则	(187)
5.1.1	固溶体的定义	(187)
5.1.2	固溶体的分类	(189)
5.1.3	固溶反应的书写原则	(191)
§ 5.2	影响置换型固溶体固溶度的因素及压电 陶瓷	(194)
5.2.1	影响固溶度的因素之一:离子尺寸	(194)
5.2.2	影响固溶度的因素之二:离子价	(200)
5.2.3	复合钙钛矿型固溶体,压电陶瓷	(201)

5.2.4	影响固溶度的因素之三:场强·····	(208)
5.2.5	影响固溶度的因素之四:电负性·····	(209)
5.2.6	影响固溶度的因素之五:晶体结构·····	(210)
§ 5.3	填隙型固溶体 ·····	(213)
§ 5.4	置换型固溶体生成机制 ·····	(215)
5.4.1	等价等数置换固溶体 ·····	(215)
5.4.2	异价不等数置换固溶体:空位机构·····	(216)
5.4.3	异价不等数置换固溶体:填隙机构·····	(216)
5.4.4	异价等数置换固溶体:变价机构·····	(217)
5.4.5	异价等数置换固溶体:补偿机构·····	(219)
5.4.6	组成和结构缺陷对晶格活性的影响 ·····	(220)
§ 5.5	非化学计量化合物 ·····	(221)
5.5.1	晶体的点缺陷和化学计量的关系, 基本的缺陷反应方程式 ·····	(222)
5.5.2	处理非化学计量化合物的两种途径 ·····	(226)
5.5.3	阴离子空位(M_aX_{b-y})型非化学计量 化合物 ·····	(229)
5.5.4	阳离子填隙($M_{a+y}X_b$)型非化学计量 化合物 ·····	(231)
5.5.5	氧化锌气敏材料的研制 ·····	(234)
5.5.6	阴离子填隙(M_aX_{b+y})型非化学计量 化合物 ·····	(235)
5.5.7	阳离子空位($M_{a-y}X_b$)型非化学计量 化合物 ·····	(236)
5.5.8	小结:非化学计量化合物的形成条件和 机理 ·····	(238)
5.5.9	固体中低浓度点缺陷的控制 ·····	(240)

§ 5.6 固溶体的性质	(243)
5.6.1 固溶体的电性能	(243)
5.6.2 固溶体的光学性能(一)及透明电光 陶瓷	(245)
5.6.3 固溶体的光学性能(二)及人造宝石	(246)
§ 5.7 固溶体和非化学计量化合物的研究方法	(249)
5.7.1 微质量法	(250)
5.7.2 化学分析法	(251)
5.7.3 差热分析法	(252)
5.7.4 X 射线粉末衍射法	(252)
5.7.5 密度法	(256)
5.7.6 由相均匀性判断塞龙(Sialon)陶瓷的 结构	(262)
习题	(265)
参考文献	(270)
第六章 位错和面缺陷	(273)
§ 6.1 位错模型的提出	(274)
6.1.1 晶体的滑移现象	(274)
6.1.2 晶体的理论强度和实际强度	(275)
§ 6.2 位错的类型	(276)
6.2.1 刃位错	(276)
6.2.2 螺位错	(278)
6.2.3 混合型位错	(279)
§ 6.3 柏格斯矢量和位错的守恒及定义	(279)
6.3.1 柏格斯矢量	(279)
6.3.2 位错的守恒和密度	(283)
6.3.3 位错的定义	(284)

§ 6.4 位错的应变能	(285)
6.4.1 位错核心能	(285)
6.4.2 弹性应变能	(286)
6.4.3 位错的应变能在实际问题中的应用	(286)
§ 6.5 位错的运动和增殖	(287)
6.5.1 位错的滑移	(288)
6.5.2 位错的攀移	(291)
6.5.3 位错的增殖	(292)
§ 6.6 位错间及其与空位间的相互作用	(294)
6.6.1 平行螺位错间的相互作用	(294)
6.6.2 平行刃位错间的相互作用	(295)
6.6.3 位错与空位间的相互作用及蠕变	(296)
§ 6.7 小角度晶界	(299)
§ 6.8 大角度晶界	(301)
习题	(302)
参考文献	(304)

第一章 绪论:无机材料化学学科探讨

§ 1.1 无机材料化学与材料科学和固体化学的关系

由于历史的原因,主要是发展无机材料化学的渊源不同和研究者的角度差别,与无机材料化学研究对象接近的学科还有其他的名称^[1]。其中最典型的是美国 Kingery 等人著的《Introduction to Ceramics》^[2]。这本书名为《陶瓷导论》,研究对象却覆盖了几乎所有的无机非金属材料。实际上,美国英语中的“ceramics”一词,早已成为无机非金属材料的代名词。而这本《陶瓷导论》所叙述的理论原则,几乎涉及到包括金属材料在内的无机材料的化学方面所有内容。另一个有代表性的例子是 Cahn 主编的《物理冶金学》(Physical Metallurgy, 此书出版时采用的译名是《物理金属学》)^[3]。虽然 Cahn 这本书是以金属材料为研究对象,Kingery 的书以无机非金属材料为例,但两者的基本内容十分相近。

与“无机材料化学”研究的基本内容相同的学科是“固体(固态)化学(solid state chemistry)”。有关著作有英国阿伯丁大学化学系 West 的专著《固体化学及其应用》^[4],还有印度学者 Rao 在剑桥大学化学系做访问教授期间写出的《固态化学的新方向》^[5],以及他后来主编的《Chemistry of Advanced Materials, a “Chemistry for the 21st Century” Monograph》^[6]等。

这种学科的基本内容相同但名称基本上不同的现象,是很有趣的。固体化学是无机化学的一个重要分支,是建立在固体物理、结构化学、物理化学等学科的基础上,为适应科技对材料科学的需要而成长起来的一门新学科。它与固体物理相对应,强调其学科的基础理论性^[7]。在其发展过程中,固体化学似乎更侧重于传统的化学概念。它往往以传统的化学方式来组织内容:从化学键,甚

至从量子化学入手,进而讨论结构问题。这样很自然会涉及无机材料化学的一些最重要问题,如缺陷化学及其相关的能带理论等。但至少到目前为止,这种演绎法并不能解决固体材料研究中有关化学的所有基本问题。例如相变过程,就很难包含在固体化学中,有些著作就没有相变的章节^[8]。固体化学还强调它的研究对象为固体。虽然它主要是讨论无机固体材料,但是自然会涉及部分有机固体材料方面的内容,不过后者所占的篇幅一般很小。如上述 West 的著作^[4],仅在正文最后一章叙述“有机固态化学”,占总篇幅的 2% 左右。Rao 的《固态化学的新方向》^[5]各个章节皆仅用少量篇幅提到有机材料。基于这一原因,习惯上常把固体化学理解为无机固体化学。

相对于固体化学而言,无机材料化学则是较新的名称。它基本上从属于材料科学,是材料化学的一个重要分支。它是材料化学家从材料科学、材料工艺和技术的角度出发,把固体物理、固体化学、相关理论(例如固体力学等)和工程方面有关无机材料研究的化学内容集中起来,加以分析、综合和提高,形成的一门独立学科。苏勉曾在为《材料化学导论》^[9]一书写序言里,用一个正四面体很形象地表达了以上几个学科的关系:物理学、化学、理论(本书作者认为此处应指材料科学的相关理论,例如固体力学等)和工程学分别处在四面体的各个顶点,材料科学则处于四面体的中心,如图 1-1 所示。因此,材料科学应包括以下 4 个方面的内容:(与)材料(有关的)物理、材料化学、与材料有关的力学和材料工程。从研究对象来看,材料科学又可分为 3 个部分,包括金属材料、无机非金属材料以及有机小分子和高分子材料。

虽然无机材料化学和固体化学均讨论包括金属在内的无机材料,但是由于历史的原因和习惯,前者一般较少涉及金属材料,后者,例如 Rao 的书^[5],也仅是花了有限的篇幅来讨论金属材料。Rao 在同一本书里说:“固态化学家研究的材料大部分是陶瓷,把

较大的注意力集中在精细陶瓷领域是很重要的^[5]。” Rao 写这句话至今已 15 年,这期间精细陶瓷取得了巨大的进展,说明 Rao 当年所预示的“新方向”是正确的。与此同时,纳米陶瓷也取得了突破性的进展。即使从这个角度来看, Rao 的论断至今也

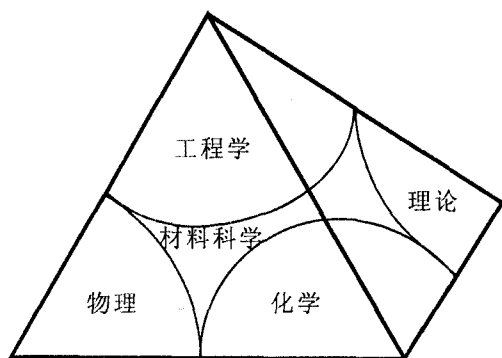


图 1-1 材料科学和物理、化学、相关理论及工程学的关系^[9]

仍然基本上是正确的。本书作者认为,在现在和将来相当长的一段时间里,固体(固态)化学家和无机材料化学家所研究的材料仍然大部分是陶瓷,把主要精力放在纳米材料和精细陶瓷上,应该是十分正确的。此外,一般来说,无机材料化学研究的对象也是固体,虽然它不可避免地要涉及熔体(高温、高粘度液体)及其性质。然而,在经典的固体化学著作^[4,5,8]里,一般极少或不讨论熔体或液体。因此,在学科分类学上,有的学者不是称无机材料化学,而是把它命名为无机固体材料化学。

综上所述,可以这样说,无机材料化学是固体化学等理论学科在无机材料,主要是在无机非金属材料领域里的应用。无机材料化学又是材料科学的一个极重要的分支,它是关于无机材料,特别是无机非金属材料研究中化学问题的概括、总结和理论提升。

迄今为止,材料研究所涉及的物理、化学和固体力学等其他理论问题,远不是理论学家(纯粹的固体物理学家、固体化学家和固体力学家等)所能全部解决的,需要材料科学工作者(材料物理学

家、材料化学家和固体力学家等)协同研究。两者有所分工、有所交叉,互相渗透又互相促进。正如固体物理学家和固体化学家尚未能解决高温超导电性的理论问题,但材料物理学家和材料化学家已经在大量地研究和制作高温超导体^[10],其结果必然会推动固体物理和固体化学的进一步发展,最终创立较为完善的高温超导电性理论。由于材料科学以及无机材料化学本身带有明显的应用理科性质^[7],所以无机材料化学对于一些固体化学似乎不太重视,但却与材料科学密切相关的基本过程,例如相变过程、固相反应、烧结和再结晶,以及材料在晶粒尺度层次上的亚微观结构等问题,往往给予足够的重视。

§ 1.2 无机材料化学的定义和研究范围

无机材料化学是研究无机材料的设计、制备、组成、结构、表征、性质和应用的一门学科^[1,7]。West^[4]和苏勉曾^[8]等人在探讨“固体化学”学科时,也得到了类似的结论。虽然材料科学是材料学家和物理学家探索得十分活跃的领域,但化学家(或在材料化学方面工作的材料学家)对此领域的贡献有自己的特点和风格^[5]。无机材料化学主要研究下述五个方面的问题:

一、无机材料的制备原理

粉末、单晶和薄膜的制备,水热法、溶胶-凝胶法、微波法等制作技术,都是常见的无机材料化学研究的内容。陶瓷等无机材料制备方法较为独特,因此,与之相关的固相反应和烧结也是本学科研究的重要课题。和传统化学不同,无机材料化学极少研究含水系统,而将注意力集中在复杂的多元(多组分)系统的凝聚态相图。这些多元系统往往与无机材料化学过程有直接的关系,例如

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的高 CaO 区,控制了水泥熟料的配料和烧成温度制度。在这些体系中,凝聚态相律是适用的,压力可以看作不是一个影响体系的变量,蒸气相也不重要,温度是仅有的外界条件。金属材料多采用熔炼法,因而在传统上,相变与冶金过程有重要联系,但实际上,相变还与众多的无机非金属材料及其制备过程有关。例如,气-固相变与制作精细陶瓷及其薄膜的化学气相沉积法密切相关。无机材料制备原理研究常见的工作,往往是通过相关相图的分析先确定配方,再用水热法或固相反应法制备,然后对制取的样品用 XRD 作结构分析,并进行表征。在许多情况下,正是新型化合物的制备成功,开辟了新的研究方向^[5]。例如,20 世纪 70 年代英国 New Castle Upon Tyne 大学 Jack 等合成的 Sialon 陶瓷(含 Al_2O_3 的 $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ 固溶体)^[4],开辟了高温结构陶瓷的新方向。有时,制备技术成了整个研究方向的“控制步骤”。例如,国内外目前仅有少数厂家能在个别品种上制出无团聚的纳米粉。团聚问题不解决,就很难认为已成功地制成了纳米粉和纳米材料^[11]。

二、无机材料的成键本质和结构

无机固体材料的成键本质与固体材料的结构和性质密切相关。其中能带理论占有突出的地位,它涉及许多固体物理方面的内容。对无机材料结构的研究所涉及的层次,是许多学者探讨过的问题^[4,12]。作者与苏勉曾讨论后觉得,它应包括下述四个层次的问题。

(一)晶体结构

主要是研究非分子型的材料。在分子型物质中,物质的结构和性质属于单个分子,而研究分子结构则是量子化学和结晶化学的任务^[4]。