

• 山东省教学改革项目 •

无机非金属材料工艺学

主 编 王 琦

副主编 刘世权

侯宪钦

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料工艺学 /王琦主编 .—北京 :中国
建材工业出版社 2005.10

ISBN 7-80159-973-X

I .无 ... II .王 ... III .无机材料 非金属
材料-工艺学 IV .TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 113667 号

内 容 简 介

《无机非金属材料工艺学》主要阐述了无机非金属材料工艺中的基本概念、基本理论、基本工艺过程及其共性规律,介绍了近年来工艺进展等方面的成果。全书共分为四篇,分别为绪论、无机非金属材料工艺原理、无机非金属材料的物化性能、其他胶凝材料和新材料。

无机非金属材料工艺学

主 编 王 琦

出版发行 **中国建材工业出版社**

地 址 北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编 :100044

经 销 全国各地新华书店

印 刷 北京鑫正大印刷有限公司

开 本 :787mm×1092mm 1/16

印 张 20.25

字 数 509 千字

版 次 2005 年 10 月第 1 版

印 次 2005 年 10 月第 1 次

定 价 32.00 元

网上书店 : www.ecool100.com

本书如出现印装质量问题,由我社发行部负责调换。联系电话 (010)88386906

前 言

《无机非金属材料工艺学》是山东省教育厅教材改革项目,是根据国家教育部对高等学校教材改革的要求,为适应 21 世纪高校教育的发展而编写的。本书是高等学校材料专业的教学用书。

无机非金属材料是三大支柱材料之一,在国民经济的各个领域占有十分重要的战略地位,对国民经济的发展有着无法替代的推动作用。

无机非金属材料种类繁多,传统的无机非金属材料工艺学课程内容分别由《水泥工艺学》《陶瓷工艺学》《玻璃工艺学》三大彼此独立的分散体系为主组成,虽重视了每个体系的独立与完整性,但忽视了在无机非金属材料体系下的统一性。目前,材料研究与应用领域学科之间的交叉渗透日渐发展,由此产生了许多新材料,材料功能也由单一性向多功能方向发展。因此,在编写《无机非金属材料工艺学》过程中,打破传统三大工艺学之间的界限,建立了以“无机非金属材料”基本概念—原料及预处理—材料热加工—制品及制品加工—材料性能为主干,合理渗透原、燃料结构及物化性能的教材体系。

本教材由王琦主编,刘世权、侯宪钦任副主编。王琦编写绪论、第 1 篇第 1 章、第 1 篇第 2 章、第 3 章第 1 节、第 4 章第 1 至第 3 节、第 5 章第 1 节、第 6 章第 1 节、第 2 篇第 1 章、第 3 篇第 1 章、第 3 章;刘世权编写第 1 篇第 4 章第 5 节、第 5 章第 3 节、第 6 章第 3 节、第 2 篇第 3 章;侯宪钦编写第 1 篇第 3 章第 2 节和第 3 节、第 4 章第 4 节、第 5 章第 2 节、第 2 篇第 2 章;李国忠、柳华实、葛曷一编写第 3 篇第 2 章;岳云龙编写第 1 篇第 6 章第 2 节;邵明梁编写第 1 篇第 6 章第 4 节。全书由王琦、刘世权统稿。

本书在编写过程中得到了济南大学领导及材料学院各位专家的大力支持,对教材编写提出了许多宝贵的意见和建议,谨此致以诚挚的谢意。

本教材体系浩繁、内容广泛,加之编者水平有限,不完善之处在所难免,恳请批评指正。

王 琦

2005.6

目 录

0 绪 论	(1)
0.1 材料及无机非金属材料的定义与分类	(1)
0.1.1 材料的定义与分类	(1)
0.1.2 无机非金属材料的定义与分类	(1)
0.1.3 无机非金属材料的特性	(2)
0.1.4 无机非金属材料生产过程的共性与个性	(2)
0.2 典型无机非金属材料	(3)
0.2.1 胶凝材料	(3)
0.2.2 玻 璃	(4)
0.2.3 陶 瓷	(6)
0.3 无机非金属材料现状及发展趋势	(7)
0.4 无机非金属材料在人类生活中的地位与作用	(9)
0.4.1 对科学技术发展的作用	(9)
0.4.2 对工业及社会进步的作用	(9)
0.4.3 对巩固国防、发展军用技术的作用	(10)
0.4.4 在生物医学方面的作用	(10)
0.5 无机非金属材料工艺学的研究内容	(10)
0.6 典型无机非金属材料工艺	(12)
0.6.1 水泥生产工艺流程	(12)
0.6.2 玻璃生产工艺流程	(13)
0.6.3 陶瓷生产工艺流程	(13)
1 无机非金属材料工艺原理	(15)
1.1 原料及其预处理	(15)
1.1.1 钙质原料	(15)
1.1.2 黏土类原料	(16)
1.1.3 石英类原料	(22)
1.1.4 长石类原料	(26)
1.1.5 其他原料	(28)
1.1.6 辅助原料	(36)
1.1.7 玻璃生产中碎玻璃的作用与使用	(40)
1.1.8 稀土元素氧化物的应用	(41)

1.1.9	原料的预处理.....	(42)
1.2	无机非金属材料的组成及配料计算.....	(45)
1.2.1	无机非金属材料的组成.....	(45)
1.2.2	无机非金属材料的组成设计及配料计算.....	(49)
1.3	配合料的制备与加工.....	(86)
1.3.1	配合料的制备与加工.....	(86)
1.3.2	成型.....	(98)
1.3.3	干燥.....	(118)
1.4	煅烧、烧成与熔化.....	(121)
1.4.1	概述.....	(121)
1.4.2	无机非金属材料的热加工方法.....	(122)
1.4.3	硅酸盐水泥熟料的煅烧.....	(125)
1.4.4	陶瓷材料的高温烧成.....	(151)
1.4.5	玻璃的熔化.....	(182)
1.5	冷却.....	(196)
1.5.1	水泥熟料的冷却.....	(196)
1.5.2	陶瓷的冷却.....	(197)
1.5.3	玻璃生产过程中的冷却.....	(197)
1.6	无机非金属材料制品及其加工.....	(200)
1.6.1	水泥制成.....	(200)
1.6.2	混凝土.....	(205)
1.6.3	玻璃的成型与玻璃制品的加工.....	(221)
1.6.4	陶瓷釉料制备及陶瓷冷加工.....	(240)
2	无机非金属材料的物化性能.....	(246)
2.1	硅酸盐水泥的物化性能.....	(246)
2.1.1	硅酸盐水泥的水化和硬化.....	(246)
2.1.2	水泥的物理性能.....	(253)
2.1.3	硅酸盐水泥的化学侵蚀.....	(257)
2.2	陶瓷的物理性能.....	(260)
2.2.1	陶瓷材料的硬度.....	(260)
2.2.2	陶瓷材料的脆性断裂与强度.....	(262)
2.2.3	陶瓷材料的透光性.....	(267)
2.3	玻璃的物理化学性质.....	(270)
2.3.1	玻璃的黏度与表面张力.....	(270)
2.3.2	玻璃的密度.....	(273)
2.3.3	玻璃的热学性质.....	(274)
2.3.4	玻璃的机械性质.....	(276)
2.3.5	玻璃的光学性质.....	(278)

2.3.6 玻璃的电学性质	(280)
2.3.7 玻璃的化学稳定性	(283)
3 其他胶凝材料和新材料	(287)
3.1 其他胶凝材料	(287)
3.1.1 石 灰	(287)
3.1.2 氯氧镁水泥	(289)
3.1.3 石 膏	(291)
3.2 复合材料工艺	(293)
3.2.1 绪 论	(293)
3.2.2 无机非金属基复合材料	(296)
3.3 发展中的新材料	(301)
3.3.1 纳米材料	(301)
3.3.2 智能材料	(304)
3.3.3 梯度功能材料	(308)
3.3.4 复合功能材料	(310)
参考文献.....	(313)

0 绪 论

0.1 材料及无机非金属材料定义与分类

0.1.1 材料的定义与分类

目前材料(materials)没有一个统一的定义。由于有些材料(如金属材料)能够直接用以制造构、器件及其他物品,而有些材料却是可经单级工序直接制成最终产品(如陶瓷与玻璃制品等)。因此,从广义的角度,材料可定义为能够用以加工有用物质的物质。

材料的种类繁多,分类方法也不尽相同。即可根据化学组成和显微结构特点来分,也可根据性能特征来分等。根据化学组成和显微结构特点一般可分为四大类:金属材料(metal materials)、无机非金属材料(inorganic non-metallic materials)、有机高分子材料(polymeric materials)及复合材料(composite materials 或 composites)。其中复合材料由前三种材料或前三种材料中任意两种材料构成。根据性能特征,材料又可分为结构材料(structure materials)和功能材料(function materials)两大类。

0.1.2 无机非金属材料的定义与分类

无机非金属材料是以某些元素的氧化物、碳化物、氮化物、卤素化合物、硼化物以及硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、硼酸盐和非氧化物等物质组成的材料,是除金属材料 and 有机高分子材料以外的所有材料的统称。无机非金属材料是 20 世纪 40 年代以后,随着现代科学技术的发展从传统的硅酸盐材料演变而来的。

无机非金属材料主要有陶瓷、胶凝材料、玻璃、耐火材料及天然矿物材料。图 0-1-1 表述了无机非金属材料及其与其他材料组成的复合材料的分类。

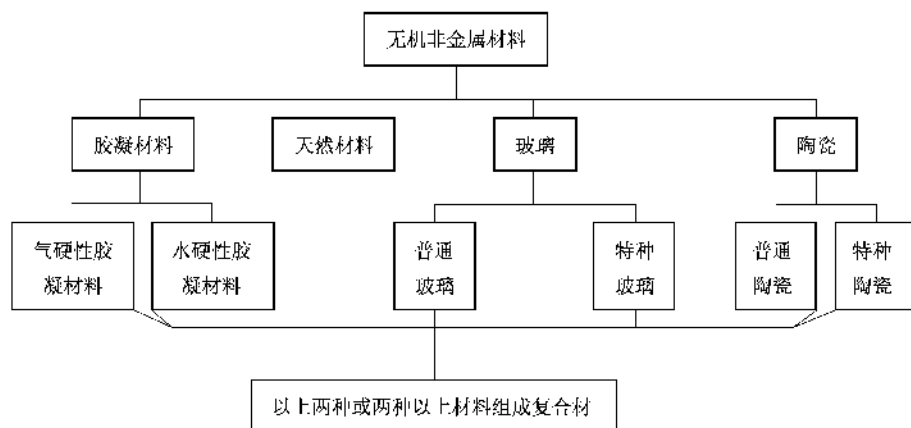


图 0-1-1 无机非金属材料分类

0.1.3 无机非金属材料特性

一般说来,无机非金属材料在化学组成及化学键组成上与金属材料 and 有机高分子材料明显不同。无机非金属材料的化学组分主要为元素的氧化物、碳化物、氮化物、卤素化合物、硼化物以及硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、硼酸盐和非氧化物等物质,其化学键主要为离子键或离子-共价混合键。与化学键为金属键的金属材料和共价键的有机高分子材料相比,无机非金属材料有以下特征:

- 具有复杂的晶体结构。
- 没有自由电子。
- 高熔点。
- 高硬度。
- 较好的耐化学腐蚀能力。
- 绝大多数是绝缘体。
- 制成薄膜时大多是透明的。
- 一般具有低导热性。
- 大多数情况下变形微小。

因此,无机非金属材料的基本属性主要体现为高熔点、高硬度、耐腐蚀、耐磨损、高抗压、良好的抗氧化性、隔热性,优良的介电、压电、光学、电磁性能及其功能转换特性等。但大多数无机非金属材料具有抗拉强度低、韧性差等缺点,如将其与金属材料、有机高分子材料复合,将有效地改善无机非材料的性能。

0.1.4 无机非金属材料生产过程的共性与个性

(1)原料

无机非金属材料生产是以铝硅酸盐(黏土、长石等)原料、硅质(石英砂等)原料、石灰质原料、铝质原料等为主。主要提供 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等。但对于不同的材料,其化学组成是不同的。因此,对原料及其品位的要求也不尽相同。

(2)原料的破碎

无机非金属材料生产所用的主要原料,绝大多数是质地坚硬的大块状物料。为了均化、烘干、配料等工艺过程的需要进行破碎。

(3)粉体制备

粉体制备对大多数无机非金属材料来说是必要的加工环节之一。粉体具有较高的比表面积、一定的形状及一定范围的颗粒级配,同时在粉体制备过程中,物料得到进一步均化,这些因素对产品的产量、质量有着极为重要的影响。陶瓷配合料、水泥生料及水泥制成均需要制备粉体。陶瓷通常采用湿法制备粉体(泥浆),水泥生料既有湿法又有干法,玻璃则必须采用干法制备。

(4)成型

无机非金属材料产品由于使用、进一步加工等过程的需要,成型是生产的环节之一。但成型过程在生产中的顺序却不尽相同。陶瓷的成型是在高温热加工之前,玻璃的成型是在高温热加工之后,而水泥的成型除立窑之外在热加工之前不须成型,其成型过程主要在使用时,如加工混凝土制品等。

(5) 烘干

烘干是为了除去物料或坯体中一定量的自由水。由于有些如黏土、砂等天然原料常含有水分,有时为了粉碎、均化、混合又常常要往原料中加水制成浆体,由于下一步工序的需要,这些原材料和浆体都要脱水或烘干。水泥生产在粉体制备前,黏土、混合材等需要烘干。陶瓷成型后的坯体必须经过干燥,才能进入烧成。

(6) 高温热处理

无机非金属材料工业所用原料具有很好的稳定性和耐高温性,它们相互反应生成新的物质或使其形成熔融体,必须在较高的温度下进行(一般都在 $1\,000^{\circ}\text{C}$ 以上),因此,大部分无机非金属材料生产都需要高温热处理,而此过程又是整个生产过程中的核心。无机非金属材料的高温热处理一般是在用耐火材料砌筑的窑炉中进行。但不同产品的加热方式、方法和目的有所不同。水泥是通过煅烧使水泥中的有效组分之间发生化学反应,合成水泥熟料矿物;玻璃是通过熔融而获得无气泡结石的均一熔体;陶瓷的烧结是让黏土分解、长石熔化和和其他组分生成新的矿物和液相,最后形成坚硬的烧结体。

0.2 典型无机非金属材料

0.2.1 胶凝材料

(1) 胶凝材料的定义与分类

凡能在物理、化学作用下,从浆体变成坚固的石状体,并能胶结其他物料而具有一定机械强度的物质,统称为胶凝材料,又称胶结料。

胶凝材料按组成物质的性质可分为无机和有机两大类。沥青和各种树脂属于有机胶凝材料;各种水泥、石灰、石膏、各种耐酸胶结料等属于无机胶凝材料。无机胶凝材料按硬化条件可分为水硬性胶凝材料和气硬性胶凝材料两种。在拌水后既能在空气中硬化又能在水中硬化的材料称为水硬性胶凝材料,如各种水泥等。在拌水后只能在空气中硬化而不能在水中硬化的材料称为非水硬性胶凝材料,如石灰、石膏、各种耐酸胶结料等。

(2) 水泥的定义与分类

凡细磨成粉末状,加入适量水后成为塑性浆体,既能在空气中硬化,又能在水中硬化,并能将砂、石等散粒或纤维材料牢固地胶结在一起的水硬性胶凝材料,统称为水泥。

水泥既可以按其用途和性能分类,也可按其组成进行分类。按其用途和性能可分为通用水泥、专用水泥及特性水泥三大类。通用水泥是指大量用于一般土木建筑工程的水泥,如硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰硅酸盐水泥和粉煤灰硅酸盐水泥等。专用水泥则指具有专门用途的水泥,如油井水泥、道路水泥等。特性水泥是某种性能比较突出的水泥,如快硬硅酸盐水泥、抗硫酸盐水泥、自应力水泥等。按其组成可分为硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥、铁铝酸盐水泥、少熟料和无熟料水泥等。

(3) 水泥的基本特性

作为水硬性胶凝材料的水泥具有:

- 水泥浆具有良好的可塑性,与其他材料混合后的混和物可拥有适宜的和易性。
- 较强的适应性。

- 较好的耐侵蚀、防辐射性能。
- 硬化后的水泥浆体具有较高的强度,且强度随龄期的延长而逐渐增长。
- 良好的耐久性。
- 通过改变水泥的组成,可适当调整水泥的性质。
- 可与纤维、聚合物等多种有机、无机材料匹配制得各种水泥基复合材料,充分发挥材料的潜能。

0.2.2 玻 璃

(1)玻璃的定义与基本特性

玻璃是由熔融物冷却、硬化而得到的非晶态固体。其内能和构形熵高于相应的晶体。其结构为短程有序,长程无序。从熔融态转变为固态时有一转变温度 T_g 。广义的玻璃包括无机玻璃、有机玻璃、金属玻璃等,狭义上仅指无机玻璃,最常见的是硅酸盐玻璃。本书仅限于硅酸盐玻璃。

玻璃具有一系列非常可贵的特性:透明、坚硬、良好的耐蚀、耐热、电学和光学性质;可以通过化学组成的调整,并结合各种工艺方法(例如表面处理和热处理等)来大幅度调整玻璃的物理和化学性能,以适应不同的使用要求;能够用多种成型制成各种形状和大小的制品;通过焊接和粉末烧结等加工方法制成形状复杂、尺寸严格的器件。

(2)玻璃的通性

1)各向同性。玻璃态物质因其质点排列的不规则和宏观的均匀性,所以在任何方向上都具有相同的性质。即玻璃态物质在各个方向的硬度、弹性模量、热膨胀系数、导热系数、折射率、电导率等都是相同的。而非等轴结晶态物质在不同方向上的性质是不同的,表现为各向异性。实际上,玻璃的各向同性是统计均质的外在表现。

必须指出,当结构中存在内应力时,玻璃均匀性就遭受破坏,玻璃就显示出各向异性,例如产生双折射现象。此外,由于玻璃表面与内部结构上的差异,其表面与内部的性质也不相同。

2)介稳性。熔融态向玻璃态转变时,黏度急剧增大,质点来不及作有规则的排列,虽然伴有放热现象,但释出的热量小于相应晶体的熔化潜热,而且其热值也不固定,随冷却速度而异。因此玻璃态物质比相应的晶态物质含较大的内能,它不是处于能量最低的稳定状态,而是处于介稳状态。按热力学观点,玻璃态是不稳定的,它有自发释放能量向晶体转化的趋势;但由于玻璃常温黏度很大,动力学上是稳定的,实际上玻璃又不会自发地转化成晶体。仅在具备一定条件时,克服析晶活化能,即物质由玻璃态转化为晶态的势垒,才能使玻璃析晶。

3)无固定熔点。玻璃态物质由固体转变为液体是在一定温度区域(转变温度范围)内进行的,它与结晶态物质不同,没有固定的熔点。从熔体向固态玻璃转变的温度(通常称为 T_g)取决于玻璃的成分,也与冷却速度有关。一般在几十至几百摄氏度的范围内波动。

4)固态和熔融态间转化的渐变性和可逆性。玻璃在固态和熔融态之间的转变是可逆的,其物理化学性质的变化是连续的和渐变的。当物质由熔体向固体转化时,如果是结晶过程,则系统中必有新相出现,在结晶温度,许多性质会发生突变。但当熔体向固态玻璃转化时,是在较宽的温度范围内完成的,随着温度下降熔体黏度剧增,最后形成固态玻璃,不会有新的晶相出现。同样,玻璃加热变为熔体的过程也是渐变的,具有可逆性。

以物质的内能与体积为例,它们随温度变化的曲线如图 0-2-1 所示。从图中可以看出,若

将熔体 A 逐渐冷却, 熔体将沿 AB 收缩, 内能减小, 达到熔点 T 时, 固化为晶体, 此时内能 Q , 体积 V 以及其他一些物理化学性质会发生突然变化 (BC)。当全部熔体都晶化后 (即达到 C 点后), 温度再降低时, 晶体体积及内能就沿 CD 减小。显然当熔体冷却转变成晶体时, 在 T 温度出现突变。而熔体 A 冷却形成玻璃时, 其内能和体积等性质是连续地逐渐变化 (在 T 时沿 BK 变为过冷液体), KF 称为转变区。图 0-2-2 中还可看出, 玻璃的体积 (包括密度、折射率、黏度等性质) 与温度变化有关。降温速度大, 形成的玻璃体积大。

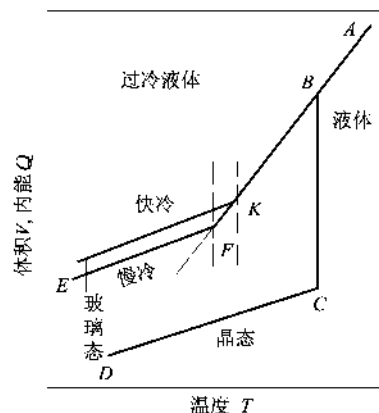


图 0-2-1 物质内能与体积随温度的变化

5) 性质随成分变化的连续性和渐变性。在玻璃形成范围内, 玻璃的性质将随成分的改变而发生连续和渐变的变化。图 0-2-3 为 R_2O-SiO_2 系统玻璃弹性模量随玻璃成分变化的趋势图。

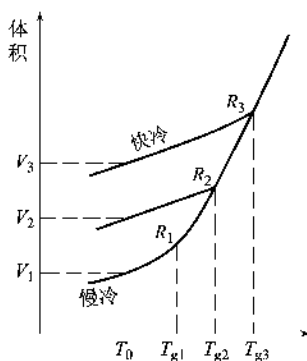
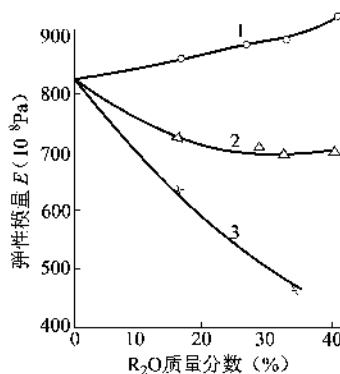


图 0-2-2 不同冷却速度下玻璃的比容与温度的关系

图 0-2-3 R_2O-SiO_2 系统玻璃的弹性变化
1— Li_2O 2— Na_2O 3— K_2O

(3) 玻璃的分类

玻璃的种类繁多, 其分类方法也不尽相同。常见的分类方法有按组成分类, 按应用分类及按性能分类等。

1) 按组成分类。一般玻璃按组成分类有元素玻璃、氧化物玻璃及非氧化物玻璃三类。

① 元素玻璃。指由单一元素的原子构成的玻璃。有硫系玻璃、硒玻璃等。

② 氧化物玻璃。借助氧桥形成聚合结构的玻璃均归入此类, 它包括了当前已了解的大部分玻璃品种。例如: 硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、锗酸盐玻璃、砷酸盐、硒酸盐玻璃、铝酸盐、镓酸盐玻璃、锑酸盐、铋酸盐玻璃、钛酸盐玻璃、钒酸盐玻璃等。

③ 非氧化物玻璃。当前, 这类玻璃主要有两类。

a. 卤化物玻璃。能形成玻璃的卤素化合物远远少于氧化物。玻璃结构中的连接桥是卤族元素。其中主要有氟化物玻璃 (如 BeF_2 玻璃, $GdF_3-BaF_2-ZrF_4$ 玻璃, $NaF-BeF_2$ 玻璃等) 和氯化物玻璃 (如 $ZnCl_2$ 玻璃, $ThCl_4-NaCl-KCl$ 玻璃) 等。

b. 硫族化合物玻璃。除氧以外的第六族元素为桥连接各种结构单元可以形成一大类硫系玻璃。如硫化物、硒化物玻璃等。

此为试读, 需要完整版请访问: www.ertongbook.com

此外还有氧化物和非氧化物的混合玻璃。如 $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃等。

2)按用途分类。按主要用途玻璃通常可以分为五类:

①建筑玻璃。主要包括各种平板玻璃、压延玻璃、钢化玻璃、磨光玻璃、夹层玻璃、中空玻璃等品种。

②日用轻玻璃。这类玻璃包括瓶罐玻璃、器皿玻璃、保温瓶玻璃以及工艺美术玻璃等。

③仪器玻璃。这类玻璃的耐蚀、耐温方面性能优良。主要有高硅氧玻璃(SiO_2 的质量分数大于 96%,用以代替石英玻璃作耐热仪器)、高硼硅仪器玻璃(用于耐热玻璃仪器、化工反应器、管道、泵等)、硼酸盐中性玻璃($\text{pH}=7$,用于注射器、安瓶等)、高铝玻璃(Al_2O_3 的质量分数为 20%~35%,用于燃烧管、高压水银灯、锅炉水表等),以及温度计玻璃、过渡玻璃等。

④光学玻璃。无色光学玻璃按折射率和色散不同分为冕牌玻璃和火石玻璃两大类,共 18 类 141 个牌号,用于显微镜、望远镜、照相机、电视机及各种光学仪器。

有色光学玻璃共有 13 类 96 个牌号,用于各种滤色片、信号灯、彩色摄影机及各种仪器显示器。此外,在光学玻璃中还包括眼镜玻璃、变色玻璃等。

⑤电真空玻璃。主要应用于电子工业,制造玻壳、芯柱、排气管及封接玻璃材料。按照膨胀系数范围分成石英玻璃、钨组玻璃、铂组玻璃以及中间玻璃、焊接玻璃等品种。

3)按性能分类。这种分类方法一般用于一些专门用途、具有某一方面的特定性能的玻璃。例如光学特性方面的光敏玻璃、声光玻璃、光色玻璃、高折射玻璃、低色散玻璃、反射玻璃、半透过玻璃;热学特性方面的热敏玻璃、隔热玻璃、耐高温玻璃、低膨胀玻璃;电学方面的高绝缘玻璃、导电玻璃、半导体玻璃、高介电性玻璃、超导玻璃;力学方面的高强玻璃、耐磨玻璃;化学稳定性方面的耐碱玻璃、耐酸玻璃等等。

除了上述主要分类方法以外,也有按玻璃形态分类的,如泡沫玻璃、玻璃纤维、薄膜(片)玻璃等。或者按照外观分类,如无色玻璃、颜色玻璃、半透明玻璃、乳白玻璃等。

玻璃材料科学领域中,由于某些新品种是根据特殊用途专门研制的,其成分、性能、制造工艺均与一般工业和日用玻璃有所差别,它们往往被归入专门的一类,叫做特种玻璃。比如在 20 世纪 50 年代问世的微晶玻璃以及近年出现的激光玻璃、超声延迟线玻璃、光导纤维玻璃、生物玻璃、金属玻璃、非线性光学玻璃等。

0.2.3 陶 瓷

(1)陶瓷的定义与分类

陶瓷的名称在国际上并没有统一的定义。德国把经高温处理加工具有作为陶瓷制品特有性质的广义非金属制品都称为陶瓷;英国将经成型、加热硬化而得到的无机材料所构成的制品总称作陶瓷;法国则认为陶瓷是由离子扩散或者玻璃相结合起来的晶粒聚集体构成的物质;美国把用无机非金属物质为原料,在制造或使用过程中经高温煅烧而成的制品和材料统称陶瓷;日本将制造和利用以无机非金属为主要组成的材料或制品称为陶瓷。

本书所述陶瓷是指以无机非金属天然矿物或化工产品为原料,经原料处理、成型、干燥、烧成等工序制成的产品。是陶器和瓷器的总称。

陶器通常有一定吸水率,断面粗糙无光,不透明,敲击之声音粗哑,有的无釉,有的施釉。瓷器的坯体致密,吸水率很低,有一定的半透明性,通常都施有釉层(某些特种瓷并不施釉,甚至颜色不白,但烧结程度仍相当高)。炻器介于陶器与瓷器之间的一类产品,坯体较致密,吸水率也

小,颜色深浅不一,缺乏半透明性。我国科技文献中提到的炆器、原始瓷器和胎瓷均属于这一类。

随着生产与科学技术的发展,陶瓷产品的种类也日益增多。按组成可分为硅酸盐陶瓷、氧化物陶瓷、非氧化物陶瓷;按性能可分为普通陶瓷、特种陶瓷,普通陶瓷:如日用陶瓷、建筑陶瓷、化工陶瓷等,特种陶瓷:如结构陶瓷、功能陶瓷;按用途可分为日用瓷、艺术瓷、建筑瓷、化工瓷等。我国对日用陶瓷的分类标准如表 0-2-1 所示。

表 0-2-1 我国日用陶瓷分类标准(GB 5001—85)

类 别 \ 性能及特征		吸水率(%)	特 征
陶 器	粗 陶 器	>15	不施釉,制作粗糙
	普通陶瓷	≧12	断面颗粒较粗,气孔较大,表面施釉,制作不够粗细
	精 陶 器	≧15	断面颗粒细,气孔较小,结构均匀,施釉或不施釉,制作精细
瓷 器	炆 瓷 器	≧3	透光性差,通常胎体较厚,呈色,断面呈石状,制作较精细
	普通瓷器	≧1	有一定透光性,断面呈石状或贝壳状,制作较精细
	细 瓷 器	≧0.5	透光性好,断面细腻,呈贝壳状,制作精细

(2)陶瓷的基本性能与特点

其显微结构由结晶相、气孔和玻璃相组成,组成的比例视不同品种而异。陶瓷材料的离子键、共价键赋予该种材料许多优良的性能。对于普通陶瓷而言,主要有:

- 较高的弹性模量。
- 强度高,抗压强度远远大于抗拉强度。
- 耐磨性能良好。
- 好的耐久性,如耐腐蚀、耐高温、抗氧化。
- 硬度高。
- 优良的电绝缘性能。

除以上性能外,陶瓷的脆性大,理论强度高,但实际强度较低等,这是陶瓷改善性能的主要方面之一。

0.3 无机非金属材料现状及发展趋势

无机非金属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。对于典型无机非金属材料而言,主要体现以下几个方面。

利用其电、磁、声、光、热等性质或其耦合效应以实现某种使用功能的先进陶瓷——功能陶瓷发展迅速。

功能陶瓷的发展与其基础研究的成就息息相关。近一二十年来,通过对复杂多元氧化物系统的组成、结构与性能的广泛研究,发现了一大批性能优异的功能陶瓷,并借助离子互换、掺杂改性等方法调节、优化其性能,从而使功能陶瓷研究开始从经验式探索逐步走向按所需性能进行材料设计,同时发展了溶胶/凝胶法制备超细、高纯粉体及其烧制陶瓷的新技术,并研究了原料与陶瓷制备的反应过程,表面与界面科学以及这些因素对微观结构和陶瓷性能的影响。近来,为发展功能陶瓷薄膜、多层结构、超晶格材料、复合材料、机敏材料等新材料,陶瓷薄膜制备技术、表面

与界面的结构与性质、陶瓷的集成与复合、微加工技术及有关的基础研究,正日益受到重视。

我国的功能陶瓷研究也取得了较大进展。在电容器陶瓷、半导体陶瓷、透明电光陶瓷、快离子导体陶瓷、超导陶瓷等方面均有一批成果进入国际前沿;在组成、结构、性能、应用等更深的层次上开展综合研究;同时研制成功一大批功能陶瓷材料。

世界功能陶瓷的发展趋势主要有:材料组成趋于复杂;超纯超细粉体将进入工业生产;采用低温烧结新工艺;净化制备环境;低维材料、多层结构和梯度功能材料日趋重要;陶瓷复合技术受到广泛重视;机敏陶瓷进入研究、开发阶段等。

结构陶瓷——用于各种结构部件,主要是发挥其机械功能的高性能陶瓷。结构陶瓷包括氮化硅系统、碳化硅系统和氧化锆系统、氧化铝系统的高温结构陶瓷及陶瓷基复合材料两大系列。目前主要应用于切削刀具和要求耐腐蚀、耐磨损的机械部件。

陶瓷的致命弱点在于它的脆性并导致其可靠性差。近年来通过系统的基础研究,在这些问题已取得了突破性的进展,建立了相变增韧、弥散强化、纤维增韧、复相增韧等多种有效的强化、增韧的方法和技术。高纯、超细、均匀粉料及注射成型、高温等静压、微波烧结等所技术的应用,以及有关的相平衡、反应动力学、胶体化学、表面科学、烧结机理等基础研究的新成就,使结构陶瓷从根本上摆脱了落后的传统的合成与制备技术,使其强度和韧性获得了显著的改善,并开始在热机中某些耐冲击、耐热震、耐腐蚀的部位应用。新材料的探索正向组成设计、微观结构设计和优化工艺设计(晶界工程)的方向发展,并深入到纳米层次,展示出结构陶瓷的巨大潜力和崭新的研究前沿。

近年来我国高温结构陶瓷的实验性能和个别产品性能进入了国际先进行列。但总体上与先进国家相比仍有相当大的差距。

展望结构陶瓷未来,将着重发展氮化物、硼化物、碳化物和硅化物,围绕各种热机及切削、耐磨等应用继续提高其性能;开发高纯超细粉料;研究开发品质均匀、尺寸精确、少缺陷甚至无缺陷、少加工甚至不需加工的成型和烧结新技术;研究使用损毁机理和无损评价新方法;开发陶瓷基复合材料(包括纳米级复合材料)。

近一二十年玻璃材料科学由于广泛地采用了 NMR、TEM 等多种先进研究分析手段已从宏观进入了微观、从定性进入了半定量或定量阶段。现在已经可以利用已知晶体结构与玻璃基团的关系,或通过玻璃原始结晶和分相过程的直接观测,或运用计算机模拟与分子动力学方法,对玻璃系统的结构进行分析与推衍,并进而了解玻璃的组成、结构与制备因素对玻璃的形成、分相、析晶以及性能的影响,使玻璃材料从传统硅酸盐向非硅酸盐和非氧化物玻璃领域拓展,发展成功一系列在现代科学技术中占有重要地位的新型玻璃——特种玻璃。其中以光电子功能玻璃、微晶玻璃和溶胶-凝胶、有机-无机玻璃发展最为迅速。

光电功能玻璃包括光纤、基板玻璃、激光玻璃等,主要用于光通信、光存贮、激光及计算技术,其中光纤已形成巨大的产业,基板玻璃产值则居第二。微晶玻璃通过受控结晶的方法形成具有不同性能的玻璃陶瓷物质,有的具有很高的机械强度或耐热、零膨胀特性,有的可供光刻、切削。微晶玻璃与碳纤维复合可取得极强的高温增强效果而成为航天新材料。

今后特种玻璃的基础研究,将主要围绕上述新材料研究组成-结构-性质及玻璃形成-分相-析晶的关系,玻璃中功能转换和失效机理,有机与无机键合材料及低维材料,并建立计算机预测、模拟系统及数据库等。

第二次世界大战后水泥科学在熟料形成、水化化学、微结构和性能关系、高性能水泥等方

面均有重大的进展。在水化化学方面,大量工作集中于水化机理、固相结构和杂质的影响及液相作用等。从杂质对矿物结构影响的角度综合研究水化结晶化学及各种高效外加剂是重要的研究超分。

在水泥浆体微结构和性能方面,已经确定混凝土的许多重要性能取决于水泥浆-集料界面区的微结构,并提出了改进界面微结构的建议。今后将借鉴系统论的整体处理方法,研究水泥结构与客观性质的关系并建立两者关系的数学模型。

在水泥设备方面,总体向大型化方向发展,目前,日产 1 万 t 熟料生产线已成熟,并已建设准备投产。

0.4 无机非金属材料在人类生活中的地位与作用

无机非金属材料是国家建设和人民生活中不可缺少的重要物质基础。人类发展的历史证明,材料是社会进步的物质基础和先导,是人类进步的里程碑。纵观人类利用材料的历史可以清楚地看到,每一种重要材料的发现和利用,都会把人类支配和改造自然的能力提高到一个新的水平,给社会生产力和人类生活带来巨大的变化,把人类物质文明和精神文明向前推进一步。

0.4.1 对科学技术发展的作用

传统的无机非金属材料是工业和基本建设所必需的基础材料,无机新材料则是现代新技术、高技术、新兴产业和传统工业改造的物质基础,也是发展现代国防和生物医学所不可缺少的。在科学技术发展中,无机材料占有十分重要的地位。

硅单晶材料和外延薄膜技术及集成电路技术,促进了电子技术的发展,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,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。用光纤通信代替电缆和微波通信已成为通信技术发展的必然趋势。大力发展的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,显然,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,具有重要的意义。空间技术的发展也依赖于无机新材料的应用。从第一艘宇宙飞船起就采用以无机新材料制成的隔热瓦、涂复碳化硅的热解碳/碳复合材料等,高温、高强弦窗玻璃及各种遥控涂层也普遍用于各种空间飞行器。

0.4.2 对工业及社会进步的作用

无机非金属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。

在建立和发展新技术产业方面,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。1989 年全世界生产硅单晶为 7 860t,硅片产值约为 25 亿美元。1992 年硅集成电路产值达 500 亿美元,已形成了十分可观的产业规模。1986 年全世界用于高速、微波电子器件和光电器件的砷化镓单晶的产量约为 600t。1990 年世界电子陶瓷产值约为 60 亿美元,包括陶瓷基片与封装材料、陶瓷电容器与电阻等,压电单晶产量超过 900t,主要为

石英。在激光工业中,无机固体激光器和半导体激光器占有重要地位,1992年的世界产值各为2.72亿美元和2.50亿美元,两者合计约占当年全部激光器总产值的1/2。光纤一年的世界产值已超过30亿美元,是发展最迅速的工业之一。以半导体和敏感陶瓷为主的传感技术已形成可观的产业,1990年传感器的世界产值已达165亿美元。

在我国,无机非金属材料科学与工程对上述新技术产业的建立与发展做出了重要的贡献。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兵器件,大部分我国都能生产,无须依赖外国。个别品种,例如无机非线性光学晶体,我国还处于领先地位。

在改造传统工业方面,无机新材料占有重要的战略地位,如高温结构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。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。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,提高了产业的经济效益和社会效益。

在节能和发展新能源方面,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。

0.4.3 对巩固国防、发展军用技术的作用

从海湾战争、科索沃战争到伊拉克战争清楚地表明,当今世界的军备竞争早已不是武器数量的竞争,而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,无机新材料及以无机新材料为基础的新技术占有举足轻重的地位。

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,是制造大于2马赫的超音速飞机的关键,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、天线罩和红外窗等都采用无机新材料。

0.4.4 在生物医学方面的作用

用于生物医学的无机非金属材料统称生物陶瓷,它的性能一方面须满足人体相应组织或器官功能的需要,另一方面又须与周围组织的生理、生化特征相容。碳、氯化铝、氧化钛、氧化锆、羧基磷灰石、磷酸钠、玻璃、复合材料及涂层等无机材料已应用于人工心瓣、人工膝关节和髋关节、牙齿植入等。据调查,20世纪90年代日本生物陶瓷市场年增长率为30%,居各种无机材料之首。

由此我们不难看出,无机非金属材料工业在国民经济中占有重要的先行地位,具有超前特性,其发展速度通常高于国民经济总的发展速度。可以说无机非金属材料工业是整个国民经济兴衰的“晴雨表”,与人类的文明生活和国民经济的发展息息相关。

0.5 无机非金属材料工艺学的研究内容

材料的性质与其组成及结构息息相关,而组成和结构是合成和制备过程的产物,材料作为产品必须具有一定的效能以满足使用要求从而取得应有的经济效益与社会效益。因此,就材料科学与工程而言,上述四个组元之间存在着强烈的相互依赖关系。无机非金属材料科学与

工艺就是一门研究无机非金属材料领域内这四者之间的关系与规律的科学。

合成与制备是研究如何将原子、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,工程性的研究固然重要,基础研究也不应忽视。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。

组成是指构成材料物质的原子、分子、添加物及其分布,结构则指这些组成原子、分子在不同层次上彼此结合的形式、状态和空间分布。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。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非金属材料科学与工程的基本研究内容。

性能指材料固有的物理、化学特性,是确定材料用途的依据。使用效能则是材料以特定的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、使用环境和效能的综合表现,通常以寿命、效率、可靠性、效益、成本等指标衡量。

总之,材料科学的发展前景是从宏观到微观,从定性研究进入定量描述,为新材料的探索 and 最大限度地使用现有材料提供科学依据。无机非金属材料工艺学的任务就是不断利用材料科学及其他相邻学科的发展成就,实现按使用性能要求来设计和制造材料的目标,如各种精密测试分析技术的不断发展,将有助于按预定性能来设计材料的组成和结构形态。无机非金属材料跨学科发展,特别是与有机高分子材料的跨学科结合已日渐明显。无机非金属材料的制备正处于从经验积累向材料科学型转变阶段,必将从工艺学逐步向制备科学的方向发展。无机非金属材料生产工艺也将向节能化、大型化、自动化和环境协调化方向迅速迈进,同时将带动原料预均化技术、粉料均化技术、高功能破碎、高效粉磨技术以及为之服务的自动化技术和环境保护技术的全面配套发展,一个崭新的无机非金属材料工业即将展现在世界面前。

就具体材料而言,科学技术的发展对材料提出了更新、更高的要求。陶瓷由多相结构到趋向于单相结构,又趋向于更复杂的多相复合结构,纳米陶瓷的研究正向纵深发展,有望得到性能更好的纳米陶瓷制品,陶瓷强化与增韧的研究取得了明显的成就。新发展的纳米陶瓷和陶瓷的晶界应力设计可望成为解决陶瓷脆性问题的有效途径,先进功能陶瓷的精细复合原理及其工艺的研究为人们所瞩目,无机非金属材料逐步向多功能和良好的环境协调性方向发展,兼具感知和驱动功能于一身的机敏陶瓷研究正在启动。多功能和机敏无机涂层的研究具有极大的发展前景,生物陶瓷和仿生研究将为人类自身造福。

非晶态材料的制备逐步摆脱传统工艺,向氧化物以外的化合物方向发展,溶胶-凝胶法在不需要高温的条件下制备玻璃技术正日益受到重视。这种工艺的应用对于平板玻璃表面进行处理加工,非晶功能薄膜传感器元件的制造以及各种非晶态涂层、多孔膜的制备都具有潜在的价值。采用新的工艺设备,高效地生产优质的传统的玻璃产品,或对它们作深度加工、表面处理、施加变色涂层以求达到具有智能化的节能效果等,也是玻璃未来的发展目标。玻璃超导体、玻璃快离子和质子导体、热释电微晶玻璃、非线性光学玻璃的进一步开发将成为玻璃研究的重要任务。

仿生技术和材料复合新技术的不断发展,使材料科学家正在试图用新的眼光去寻觅水硬性胶凝材料的配方,以期开发出能替代钢材和塑料的制品。而由水泥和超细材料以及一些高强纤维组成的高强胶凝材料即 DSP 材料的开发成功,使水泥基材料的韧性、拉伸强度和断裂柔度提高到了一个崭新的高度。DSP 材料基本上可以很好地替代铸石、橡胶和钢材用作衬里材料,甚至