



陶瓷材料概论

TAOCI CAILIAO GAILUN

● 何贤昶 著

● 上海科学普及出版社

TB321
34

陶瓷材料概论

何贤昶 著

上海科学普及出版社

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷材料概论/何贤昶著. —上海: 上海科学普及出版社, 2005. 9

ISBN 7-5427-2433-9

I. 陶... II. 何... III. 陶瓷-无机材料
IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 089189 号

责任编辑 陈英黔

陶瓷材料概论

何贤昶 著

上海科学普及出版社出版发行

(上海中山北路 832 号 邮政编码 200070)

<http://www.pspsh.com>

各地新华书店经销

商务印书馆上海印刷股份有限公司印刷

开本 850×1168 1/16 印张 22.5 字数 712 000

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月第 1 次印刷

ISBN 7-5427-2433-9/TB·13 定价: 40.00 元

本书如有缺页、错装或损坏等严重质量问题

请向出版社联系调换

内 容 简 介

本书较全面地对陶瓷材料涉及的各种基本问题以及对先进陶瓷材料的诸多研究方面作了介绍. 共分 16 章, 第 1~4 章主要介绍陶瓷材料的结构特性, 第 5~8 章介绍陶瓷材料的热力学问题和制备方法, 第 9~16 章在穿插叙述陶瓷材料物理性能的同时, 介绍两类重要的陶瓷: 工程结构陶瓷和功能陶瓷材料. 本书力求从物理、化学和晶体学的基本问题出发, 紧扣陶瓷材料的结构特征与物理性能的关系, 以理解陶瓷结构多变性及结构变化对提升材料物理性能的重要作用.

本书适合材料及相关专业的本科生、研究生和从事材料研究的科学技术人员系统学习或参考使用.

出版说明

科学技术是第一生产力。21 世纪,科学技术和生产力必将发生新的革命性突破。

为贯彻落实“科教兴国”和“科教兴市”战略,上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局于 2000 年设立“上海科技专著出版资金”,资助优秀科技著作在上海出版。

本书出版受“上海科技专著出版资金”资助。

上海科技专著出版资金管理委员会

序

在中国,陶器的出现已有超过一万年的历史,江西贤人洞和广西甄皮岩人类用陶遗存的发掘,地质年代都在万年以上。古埃及制陶同样有万年历史。近代以来,随着新材料的不断研制和开发,陶瓷材料的研究已经从传统陶瓷发展到先进陶瓷,成为当前材料研究的重点之一。先进陶瓷包含工程结构陶瓷和功能陶瓷两大部分,所应用的范围几乎涵盖了当今科技和工程的所有领域。与金属材料相比,陶瓷材料的结构一般要复杂得多,物理性能也显得多种多样。此外,陶瓷材料结构演化的空间大,有利于对材料进行设计和裁剪,研发出性能更为优异的新材料。事实上,随着材料制备方法的不断完善,先进陶瓷的发展使陶瓷的含义在不断的拓宽,陶瓷材料研究的领域在不断的扩大,陶瓷的概念不只是多晶烧结陶瓷,已扩展到包括单晶、非晶、半导体、薄膜、纳米晶等各类无机非金属材料,成为更加广义的先进陶瓷材料。近几十年来,先进陶瓷的研究已经成为十分活跃的前沿科学和技术,在许多方面已经取得了重大的成果,先进陶瓷在许多高新技术领域的应用具有不可替代的地位。

材料科学,包括陶瓷学,制备科学是基础。与此同时,对新材料的发掘和现有材料性能的提升包含了对材料微观尺度上结构的认识,以及结构与各种物理性能相联系的规律。因此,材料工作者必须具备比较扎实的物理和化学的理论基础,深入理解各种因素对陶瓷性能影响的本质,才能驾轻就熟地制备出性能优异的陶瓷材料。

陶瓷材料的研究在广度和深度上不断得到发展,但结构与性能的关系始终是材料研究的基本点。何贤昶教授撰写的《陶瓷材料概论》一书抓住了这个特点,全书贯穿结构-物理性能这一主线,强调基础概念和对各种现象的本质问题的探索,内容系统、丰富,对陶瓷材料的各种结构、性能以及它们相互之间关系的阐述清晰,详略得宜,多有实例。这是一本特点鲜明、比较全面地介绍陶瓷材料基础问题的著作,该书的出版将对学习、研究材料科学和制备材料的各方人士具有参考价值。

严东生

2004年冬

前言

人类应用陶瓷材料的历史已有万年,陶瓷材料的发展也同时反映了人类进步的历史。陶瓷一词由希腊字 Keramos 演变为 Ceramics,字义上的解释为 The art of making potty. 最早的陶瓷学是研究制造与应用加热黏土生料产生固体颗粒的一门学科,传统陶瓷涉及到陶器、瓷器、耐高温材料、构造用黏土制品、磨料、珐琅、水泥和玻璃等。20 世纪以后,陶瓷材料的研究重点又曾经是硅酸盐陶瓷。近几十年来,陶瓷材料的发展特别迅速,研究的重点转向先进陶瓷(advanced ceramics)。

陶瓷材料的制造工艺随其应用得到不断发展,例如黏土烧结时把黏土中三氧化二铁的含量从 6% 降到 2%,烧结温度从 1 000℃ 提高到 1 200℃,陶制品就变成了原始瓷器,早先的陶瓷学主要是研究制备工艺的学科。

先进陶瓷与传统陶瓷的主要区别在于:传统陶瓷直接使用天然矿物原料,经过除杂、淘洗、破碎及烧结等工艺制成产品。先进陶瓷的原料、组分多经过人为设计,更加重视材料的结构、显微结构、相图等的研究。原材料需进行提纯加工,对原料成分、各相比例和分布、颗粒度、纯度以及掺杂、添加剂和生产工艺等都有极其严格的要求,先进陶瓷的物理性能与材料的相组成和分布、微观结构及制备工艺等密切相关。先进陶瓷改造了传统陶瓷的许多性能,并在物理性能的各个方面都有应用。如可以提高陶瓷材料的强度,对脆性陶瓷增韧,将绝缘陶瓷改变为导电材料,并使有些陶瓷集多种性能于一身。

先进陶瓷是目前陶瓷材料研究的主体,分为工程结构陶瓷和功能陶瓷两大类。工程结构陶瓷是指在高温和一定应力条件下,在较高氧化及腐蚀气氛作用下使用的陶瓷材料,材料必须具有较高的强度和韧性,能抵抗形变和蠕变以及具有良好的抗热震性。功能陶瓷具有特殊的力学、热学、电学、光学等性能或机、电、声、光、热、磁之间的耦合功能。

陶瓷材料主要由离子键、共价键,或者它们的混合键组成,大多具有熔点高、绝缘性好、硬度大、耐腐蚀、脆性、耐热冲击差等特点。由于先进陶瓷的物理性质与传统陶瓷有很大区别,因此很难用物理性能来对陶瓷下定义。目前对陶瓷材料多是从制备条件和化合物组成来定义或分类:**它是固体化合物,是在加热或同时加热加压条件下制备而成的。**陶瓷材料包含氧化物、氮化物、硼化物、碳化物、硅化物,以及它们之间的复合化合物。

郑昌琼主编的《简明材料词典》中提到:**先进陶瓷拓宽了传统陶瓷的范围,广义上的先进陶瓷包含人工单晶、非晶体、陶瓷及复合材料、半导体、耐火材料、水泥等无机非金属材料**(科学出版社,2002,P. 400)。材料学的发展使得各学科间的交叉和边缘学科的发展迅速,因此对陶瓷的理解不应仅局限于传统陶瓷。为了更好地了解现代陶瓷,本书各章节力求从广义先进陶瓷的角度来理解陶瓷材料。除了传统意义上的多晶、多相陶瓷,第四章专门介绍玻璃和非晶的结构特征和性能,其他少数章节提到单晶、半导体材料等。

陶瓷材料总体上有以下特点:(1) 大多不是化学上非常纯的,多数陶瓷结构复杂,并伴随有结构变形,容易通过结构模块合成及演变来设计和制备新材料。(2) 制备方法多。相当多的陶瓷采用固相烧结法,在制备过程中常需要进行复合、掺杂、加各种添加剂等。多晶陶瓷除了晶相外,通常还不同程度地存在气孔和玻璃相。相对不同材料和不同的制备方法,这三种相的比例可能有很大差异。(3) 材料的物理性能与其化学组成、晶体结构和微结构、制备方法等密切相关,物理性质多种多样。

影响陶瓷材料物理性质的因素较多,对同样配方组成的化学原料,即使采用相同的制备工艺条

件,所得产品的物理性质可能存有差异,这是因为材料的微结构存在差异.例如同组成和相同工艺制备的压电陶瓷的压电性能可能相差15%~20%.因此,在论述陶瓷物理性质时,特别对结构敏感的物理性能,不同实验结果得到的数据常会有一定程度的偏差.

近几十年来,在人类社会对能源、计算机、信息、激光、生物、空间等现代技术的迫切需求下,随着微电子、光电子、计算机等高新技术的发展,以及高纯超微粉、纳米陶瓷、厚膜、薄膜等制备工艺的完善,陶瓷材料在新材料探索、现有材料潜在功能开发,以及材料、器件一体化和应用等方面取得了突出的进展,成为材料领域最活跃的、与高新技术联系最为密切的材料之一.世界各先进大国都投入了巨大的研究开发资金,先进陶瓷发展日新月异,从高科技到民用的应用极其广泛,在尖端科技领域,如国防、航天等领域有重要应用.

陶瓷材料的发展趋势主要表现在以下几个方面:

(1) 复合化:利用加和及乘积效应,开发出单一材料中不存在的新功能或优于单一材料性能的综合功能材料.

现今发展的性能优异的新材料中,很多是通过复合的途径实现的.例如把金属纳米颗粒加入陶瓷材料中可以大大改善陶瓷材料的力学性能.航天器表面的烧蚀耐热材料是由玻璃-酚醛树脂、碳-碳等复合材料组成的.在宇宙热流作用下,材料发生一系列的分解、熔化、蒸发、升华等物理化学变化,在材料表面质量迁移的同时,带走大量热量.PZT压电材料具有优异的压电性能,它的主体成分为 $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$,并添加少量杂质,例如可能用Sn、Th置换Zr、Ti,用Ca、Sr、Ba、Mg置换Pb,以及添加少量Nb、Sb、La、Fe等.

材料复合后可以开发出成员材料的优势,但也可能相抵.例如 ZnGeP_2 和GaP均是很好的红外材料,但它们的固溶体却是不透光材料.

(2) 多功能化:将功能性与结构性或多种功能性相结合,如集低介电常数、高绝缘、高导热性、高机械强度、微型化于一身的基片材料.多功能材料的发展对促进产品向轻、薄、小的发展提供了基础.现代高科技对材料的综合性能要求越来越高,例如光电探测器和传感器需要将材料的高灵敏度和高选择性、高抗干扰性结合起来,才能高效率地捕捉到所需的信号.

(3) 低维化:低维材料是低于三维材料的总称:零维的超微粒子,包括团聚体、纳米材料和亚微米材料;一维材料包含晶须、纤维,以及纳米丝和纳米管;二维材料主要为薄膜材料.

20世纪60年代后,人们发现当材料的特征尺寸小到一定量级(几十至几百个原子尺寸),由于量子尺寸效应和表面效应,可以产生独特的电、磁、光、热等物理性质和独特的化学性质.例如熔点降低,开始烧结温度和晶化温度降低,表面活性和催化性增加,磁性性质表现为产生超顺磁性、高矫顽力和居里温度降低,光学上则表现为宽频带强吸收以及光吸收的蓝移、红移和发光效应等.依照量子效应和表面效应设计和研制的新型纳米器件将对微电子技术,光电技术和计算机技术起到革命性的作用.

固体薄膜(thin solid film)是在非平衡状态下生成的,因而可以得到许多常规条件下难以生长或难以长成大块的材料,并大大降低成本.有的薄膜材料可以表现出与体材料不同的性质,例如,薄膜材料的热导率一般比之体材料要小一个数量级以上,并且,其测量值随膜厚、制备方法和薄膜微结构的不同而不同.陶瓷薄膜是异常活跃的一类材料,应用非常广泛.

(4) 智能化:智能材料(smart materials)具有感知和驱动双重功能,通过材料自身或外界反馈机制使材料的一种或几种性质实时地做出响应变化.它能集传感、执行、处理、传输及控制等功能于一体.智能材料一般分为被动智能(机敏)材料和主动智能(通过外界反馈系统做出反应)两类.

智能材料的应用必须有明确的目标,然后在理论分析和模拟计算的基础上完成原理试验和实验装置设计.实现智能化的途径主要通过多功能复合,对各种材料的组合进行筛选.例如:利用非线性材料有更宽的响应范围,调节一个或几个性能参数来响应环境的变化;利用生物行为进行仿生设计、集成和小型化;以及在原子和分子水平上创造智能材料.

智能材料是材料发展的高级阶段,目前的进展还不多,但这是一个非常有前途的发展方向。例如在汽车的挡风玻璃上安装的智能元件,可以感应到雨点的强度和密度,从而自动控制雨刷的开启和摆动频率。汽车座位上安装的用多层压电传感器制成的振动吸收器,能够感受到倾斜的路面或任何碰撞所造成车身的倾斜,将压力信号转变为电信号,再通过电致伸缩效应自动给出迅速的反应,调节吸震器使之产生一个可以导致纠正的冲力,从而使车上的人感觉不到不舒服。可以预期,根据人们的需要,智能陶瓷材料和器件会有很大的发展。

(5) 设计、工艺一体化:计算机技术的飞速发展,使得材料的结构和性能比较容易通过计算的方法来预测,使人们可以通过现有材料的利用和通过材料微观结构的设计来得到具有期望特性的材料,从而大大改变了传统材料“尝试”式的制备方式。

以往调整材料性能的做法是:先对制备得到的材料进行性能测试和分析,而后调整其成分和改变实验条件,并反复试验,这种做法耗时耗力而且盲目性大。设计-工艺一体化使得材料的设计和制备更加合理和切合于实际应用的需要,促进新材料向更好的性能发展,这将大大降低研究和制备成本。同时,这一切使得人们对于材料的成分和显微结构的控制、晶体缺陷的预测、以及实际制备过程的模拟和监测等的研究变得更加有针对性,使经过设计和制备所得材料的性能更加符合人们的需求。

先进陶瓷材料大多是高科技研究的结果,并应用于高科技领域,预计今后会有更多的新材料是先从理论上研究出来的。例如20世纪80年代从理论上计算立方 C_3N_4 的结构,并预言其物理性能,几年后这个材料就从实验上制备出来了。如果稍加注意的话,现在比较热门的一些材料,如超导氧化物、夹层材料、纳米材料、陶瓷基复合材料、网状复合化合物等新材料均有人为设计的痕迹。可以说,材料的设计、工艺一体化代表了材料发展的新方向和高级阶段。

只有拓宽基础,才能驾轻就熟地进行材料研究。读者在理解工程结构陶瓷和功能陶瓷材料诸多问题的同时,应拓宽物理、化学和晶体学的基础,抓住结构与性能这一本质问题,才能对先进陶瓷的物理和化学问题,结构、微结构和晶体缺陷,以及材料的设计、制备和应用等有一个较全面的认识。通过材料设计、新工艺的实施等途径,对材料进行复合和改性,开发和制备出新的材料,必将会站得更高来理解陶瓷材料本身和其发展。

新近出版的介绍陶瓷材料的书籍如:高瑞平等著的《先进陶瓷物理与化学原理及技术》(科学出版社,2001),该书论述了陶瓷材料的结构与缺陷,扩散、电导与相图,固相烧结等不同的专题。周玉著的《陶瓷材料学》(哈尔滨工业大学出版社,1995)和金志浩等著的《工程陶瓷材料》(西安交通大学出版社,2000),重点介绍了工程结构陶瓷的基本问题。W. V. 斯温主编的《陶瓷的结构与性能》(郭景坤等译,科学出版社,1997),详尽地介绍了一些陶瓷材料的结构与性能。王永龄著的《功能陶瓷性能与应用》(科学出版社,2003),对功能材料进行了全面总结。W. D. 金格瑞等著的《陶瓷导论》(1976年第二版,清华大学无机非金属材料教研室译,中国建筑工业出版社,1982),虽然第二版的英译本是1976年出版的,但此书对陶瓷材料的一些基本问题阐述得很透彻,至今美国一些大学仍然采用该书作为本科生和研究生的陶瓷课程教材。该书作者在导言中的第一句话说:“本书主要是从物理陶瓷学的观点来了解陶瓷的发展,用途和性能控制”,这也许是该书在出版20余年后仍然有如此大量的读者群和在陶瓷材料领域成为经典著作的主要原因。Michel Barsoum撰写的《Fundamentals of Ceramics》(The McGraw-Hill Companies Inc., 1997),是国外出版的一本较系统讲述陶瓷材料基础知识的教科书。此外,刘维良、喻佑华的《先进陶瓷工艺学》(武汉理工大学出版社,2004)详细介绍了先进陶瓷的品种、性能、用途,以及制造工艺和设备。

但是,陶瓷材料包含的内容实在太丰富,上述每本书都有其侧重点,或者说没有一本书(包括本书)能够将陶瓷所涉及的问题都阐述透彻。建议读者参考材料方面的其他优秀著作,例如冯端、师昌绪、刘治国主编的《材料科学导论》,王中林、康振川著的《功能与智能材料结构演化与结构分析》等书。同时,鼓励读者从相关的科技刊物上发现陶瓷材料更多更新的研究方法和进展。本书附有英文目

录,并尽可能地给出与书中术语相对应的英文,以帮助读者理解和进行检索。

本书力求全面地介绍先进陶瓷的各个方面,力求抓住陶瓷材料结构与性能的关键问题进行较系统的论述。全书共分16章,第1~4章主要介绍陶瓷材料的结构特性,第5~8章介绍陶瓷材料的热力学问题和制备方法,第9~16章在穿插叙述陶瓷材料物理性能的同时,介绍工程结构陶瓷和功能陶瓷材料。为节省篇幅,文中公式的推导大多略去,图表也尽可能精简。如果没有特殊说明,本书各物理量均使用国际单位。

特别希望读者在阅读本书后,能够留下一些空间去思考**陶瓷结构的多变性及结构变化对提升材料物理性能的作用**。如作为教材使用,建议着重讲述第2、3章和8~16章,或围绕工程结构陶瓷和功能陶瓷两个方面选取各章的部分内容。

本书是作者在上海交通大学多年讲述《陶瓷材料学》课程和多年科研积累的基础上,参考了大量科技著作和有关学术论文撰写的。因此,本书包含了许多人的研究成果。由于本书是从讲稿补充得到的,虽然书中尽可能地标出被引用内容的出处,但不免会有许多遗漏,在此向被引用的作者们表示由衷的感谢。

本书在编写过程中得到一些专家学者和同仁的帮助和支持。上海交通大学戴永兵副研究员对本书提出一些有益的意见并和李荣斌博士协助部分工作,金学军教授参加了第6章的撰写。中国科技大学彭定坤教授、吴自勤教授为本书审稿,并与沈瑜生教授在本书编写过程中提出不少有益的建议和提供了一些重要资料。上海大学王鸿教授和孟中岩教授在编审时对本书进行了详细的校正并提出有益的意见。上海硅酸盐所杨建华研究员给予多方面支持,金德玲工程师提供了年报等资料,严东生院士在百忙中拨冗亲自为本书写序。在此谨向所有帮助过此书出版的人士表示衷心的感谢,同时感谢上海交通大学“985”一期“系列化优质课程与教材建设”项目的支持,感谢上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局2002年6月24日颁发的沪科合(2002)第010号文件,将本书列为上海市科技专著出版资金资助计划。

目录

前言

1

陶瓷结构概论

- 1.1 原子结构 / 1
 - 1.1.1 原子的电子结构 / 1
 - 1.1.2 电子密度分布 / 3
 - 1.1.3 原子的电离能、电子亲和能和电负性 / 4
- 1.2 键作用力 / 5
 - 1.2.1 离子键 / 5
 - 1.2.2 共价键 / 8
 - 1.2.3 混合键 / 10
- 1.3 陶瓷晶体结构基础 / 12
 - 1.3.1 结晶化学原理 / 12
 - 1.3.2 Pauling 规则, 配位数和配位多面体 / 16
 - 1.3.3 同质多象和类质同象 / 18
- 1.4 结构演化和结构分析 / 19
 - 1.4.1 结构演化 / 19
 - 1.4.2 晶体结构分析 / 21

2

陶瓷晶体结构

- 2.1 二元氧化物结构 / 25
 - 2.1.1 MO 结构 / 26
 - 2.1.2 M_2O_3 结构 / 28
 - 2.1.3 MO_2 结构 / 29
 - 2.1.4 MO_3 氧化物 / 32
- 2.2 多元化合物 / 32
 - 2.2.1 钙钛矿结构 / 32
 - 2.2.2 尖晶石结构 / 35
 - 2.2.3 ABO_2 、 ABO_3 和 ABO_4 化合物 / 37
 - 2.2.4 高温超导氧化物 / 38
- 2.3 硫化物结构 / 39
- 2.4 硅酸盐结构 / 41

- 2.5 其他结构 / 43
 - 2.5.1 碳化物 / 43
 - 2.5.2 氮化物和硼化物 / 44
 - 2.5.3 复合结构 / 44

3

陶瓷晶体缺陷

- 3.1 点缺陷 / 46
 - 3.1.1 空位和填隙原子 / 46
 - 3.1.2 质量作用定律 / 49
- 3.2 非化学计量比化合物 / 50
- 3.3 线缺陷 / 52
- 3.4 面缺陷和体缺陷 / 54
- 3.5 有序无序结构和固溶体 / 57
- 3.6 陶瓷显微结构分析 / 58
 - 3.6.1 微结构分析 / 58
 - 3.6.2 表面和界面分析 / 60
 - 3.6.3 气孔率分析 / 61

4

玻璃的结构特征和性能

- 4.1 玻璃的形成 / 65
- 4.2 玻璃的结构特征 / 69
- 4.3 玻璃的性能 / 71
 - 4.3.1 玻璃的力学和热学性能 / 71
 - 4.3.2 玻璃及非晶体的电学和光学性能 / 74
- 4.4 玻璃的应用 / 77
 - 4.4.1 多孔玻璃 / 77
 - 4.4.2 微晶玻璃 / 78
 - 4.4.3 光学玻璃和光学功能玻璃 / 79
 - 4.4.4 光纤玻璃 / 81
- 4.5 玻璃结构分析方法 / 82

5

陶瓷热力学问题

- 5.1 热力学函数和化学平衡 / 87
 - 5.1.1 热力学函数 / 87
 - 5.1.2 化学平衡 / 89

5.1.3	熔点	/ 91
5.2	材料表面性质	/ 93
5.2.1	表面弛豫和再构	/ 93
5.2.2	表面张力和表面能	/ 93
5.2.3	表面吸附	/ 97
5.3	界面和晶粒间界	/ 100
5.3.1	界面	/ 100
5.3.2	晶粒间界	/ 102
5.4	非平衡态热力学	/ 103
5.5	热力学计算	/ 104

6 陶瓷相变和相图 / 108

6.1	Gibbs 相律	/ 108
6.2	按热力学分类的陶瓷相变	/ 109
6.2.1	一级相变	/ 109
6.2.2	高级相变	/ 110
6.3	按结构变化分类的陶瓷相变	/ 111
6.3.1	重建型相变	/ 111
6.3.2	位移型相变	/ 111
6.3.3	有序-无序相变和扩散型相变	/ 113
6.3.4	陶瓷马氏体相变	/ 114
6.4	相变动力学和软模相变	/ 115
6.4.1	非匀相转变	/ 116
6.4.2	匀相转变	/ 120
6.4.3	软模相变	/ 121
6.5	相图	/ 122
6.5.1	相图确定原则	/ 122
6.5.2	单元体系相图	/ 123
6.5.3	二元相图	/ 124
6.5.4	三元和多元相图	/ 125
6.6	相图计算和非平衡相图	/ 127
6.6.1	相图计算	/ 127
6.6.2	非平衡定态相图	/ 128

7 扩散 / 130

7.1	扩散定律	/ 130
7.1.1	扩散的微观机制	/ 130
7.1.2	扩散定律	/ 132
7.2	扩散过程	/ 135
7.2.1	自扩散	/ 135
7.2.2	互扩散与反应扩散	/ 137
7.2.3	表面扩散、位错和晶界扩散	/ 139

7.2.4	界面迁移	/ 140
7.3	扩散控制过程	/ 142
7.4	扩散研究方法	/ 144

8 陶瓷制备 / 146

8.1	陶瓷粉料制备	/ 146
8.1.1	从固相制备粉体	/ 146
8.1.2	从液相制备粉体	/ 148
8.1.3	从气相制备粉体或薄膜	/ 151
8.1.4	液相中固体粒子的析出机理	/ 152
8.1.5	陶瓷粉体表征	/ 152
8.2	陶瓷成型	/ 154
8.2.1	成型的特点	/ 154
8.2.2	陶瓷成型方法	/ 155
8.3	陶瓷烧结	/ 157
8.3.1	烧结驱动力	/ 158
8.3.2	烧结中发生的几种过程	/ 159
8.3.3	陶瓷烧结方法	/ 162
8.4	烧结过程中的显微结构变化	/ 163
8.4.1	烧结初期	/ 163
8.4.2	烧结中期	/ 165
8.4.3	烧结末期	/ 167
8.5	影响烧结的因素	/ 167
8.5.1	晶粒与气孔尺寸因素	/ 167
8.5.2	气孔、晶粒长大与致密化的关系	/ 168
8.5.3	团聚体	/ 168
8.5.4	其他因素	/ 170

9 陶瓷力学性能 / 172

9.1	陶瓷弹性性能	/ 172
9.2	陶瓷硬度和强度	/ 175
9.2.1	陶瓷硬度和摩擦性能	/ 175
9.2.2	陶瓷强度	/ 176
9.2.3	影响陶瓷强度的因素	/ 179
9.2.4	陶瓷的腐蚀行为	/ 181
9.3	陶瓷脆性和增韧方法	/ 181
9.3.1	陶瓷的脆性断裂	/ 181
9.3.2	陶瓷增韧方法	/ 184
9.3.3	陶瓷超塑性	/ 185
9.4	陶瓷蠕变与疲劳	/ 187
9.4.1	陶瓷蠕变	/ 187

9.4.2 陶瓷疲劳特性	/ 189	12.4.1 超导体的一般特点	/ 240
10 工程结构陶瓷	/ 194	12.4.2 高温超导氧化物的结构特点	/ 243
10.1 工程结构陶瓷的一般设计要求	/ 194	12.5 其他导电材料	/ 245
10.2 氧化物类和非氧化物类高温结构陶瓷	/ 195	13 陶瓷介电性能	/ 247
10.2.1 氧化物类高温结构陶瓷	/ 195	13.1 电介质陶瓷	/ 247
10.2.2 非氧化物类高温结构陶瓷	/ 198	13.1.1 电介质陶瓷的基本性质	/ 247
10.2.3 表面涂覆和金属封接	/ 201	13.1.2 电绝缘陶瓷和电容器陶瓷	/ 253
10.3 多孔陶瓷和生物陶瓷	/ 202	13.2 铁电陶瓷	/ 255
10.3.1 多孔陶瓷	/ 202	13.2.1 铁电陶瓷的一般特点	/ 255
10.3.2 主-客体化合物	/ 205	13.2.2 铁电陶瓷的分类和微观机制	/ 259
10.3.3 生物陶瓷	/ 205	13.2.3 弛豫铁电体	/ 261
10.4 陶瓷基复合材料和电子结构陶瓷	/ 206	13.3 压电陶瓷	/ 262
10.4.1 陶瓷基复合材料	/ 206	13.3.1 压电效应	/ 262
10.4.2 电子结构陶瓷	/ 208	13.3.2 压电陶瓷	/ 265
11 陶瓷热性能	/ 211	13.4 热释电陶瓷	/ 267
11.1 热性能的一般表征	/ 211	14 陶瓷磁性能	/ 271
11.1.1 比热和热膨胀系数	/ 211	14.1 顺磁性和抗磁性	/ 271
11.1.2 热导率	/ 215	14.1.1 顺磁性	/ 271
11.1.3 热电性	/ 218	14.1.2 抗磁性	/ 272
11.2 热应力与抗热震性	/ 219	14.2 铁磁性	/ 273
11.2.1 热应力	/ 219	14.2.1 铁磁性和磁畴	/ 273
11.2.2 抗热震性	/ 220	14.2.2 磁滞回线	/ 276
11.2.3 微尺度热测量	/ 222	14.2.3 磁泡畴	/ 278
11.3 节能耐火陶瓷	/ 222	14.3 反铁磁性和亚铁磁性	/ 278
11.3.1 耐热陶瓷	/ 222	14.3.1 反铁磁性	/ 278
11.3.2 热交换器和陶瓷发热体	/ 223	14.3.2 亚铁磁性	/ 280
12 陶瓷导电性能	/ 226	14.3.3 铁氧体	/ 281
12.1 陶瓷电导的一般描述	/ 226	14.4 其他磁性能	/ 282
12.1.1 陶瓷导电特点	/ 226	14.4.1 磁各向异性	/ 282
12.1.2 缺陷对陶瓷导电的影响	/ 230	14.4.2 磁致伸缩	/ 283
12.2 离子电导	/ 231	14.4.3 巨磁阻效应	/ 284
12.2.1 离子导电的一般特点	/ 231	14.4.4 磁光效应	/ 286
12.2.2 离子导体	/ 232	14.4.5 热磁效应	/ 286
12.3 电子电导	/ 236	14.5 应用磁性材料	/ 287
12.3.1 电子导电的一般特点	/ 236	14.5.1 磁记录材料	/ 287
12.3.2 氧分压的影响	/ 238	14.5.2 稀土永磁材料	/ 288
12.3.3 价控半导体	/ 240	15 陶瓷光学性能	/ 290
12.4 高温超导氧化物	/ 240	15.1 光在介质中的传播	/ 290

15.1.1	折射	/ 290
15.1.2	透射和反射	/ 293
15.2	光吸收和旋光性	/ 294
15.2.1	光吸收	/ 294
15.2.2	旋光性	/ 295
15.3	光学窗口材料和薄膜光学	/ 296
15.3.1	光学窗口材料	/ 296
15.3.2	薄膜光学	/ 297
15.3.3	透明导电膜	/ 298
15.4	陶瓷半导体的光学性质	/ 299
15.4.1	本征光吸收	/ 299
15.4.2	光电导	/ 300
15.4.3	光催化效应	/ 301
15.5	陶瓷的非线性光学性质	/ 303
15.5.1	非线性光学效应	/ 303
15.5.2	电光材料	/ 304
15.5.3	光折变和倍频效应	/ 305
16	敏感陶瓷	/ 308
16.1	敏感陶瓷的半导体性质	/ 308
16.2	热敏陶瓷	/ 311
16.2.1	PTC 热敏陶瓷	/ 311
16.2.2	NTC 热敏陶瓷	/ 314
16.2.3	其他热敏陶瓷	/ 315

16.3	气敏陶瓷	/ 316
16.3.1	气敏陶瓷的一般特性	/ 316
16.3.2	气敏机理	/ 318
16.3.3	气敏陶瓷分类	/ 319
16.4	湿敏陶瓷	/ 321
16.5	压敏电阻和光敏陶瓷	/ 323
16.5.1	压敏电阻	/ 323
16.5.2	光敏陶瓷	/ 324

附录

一、原子结构数据	/ 326
表 1 (a) 原子半径值/ $\text{\AA}$	/ 326
表 1 (b) 元素的四面体共价半径/ $\text{\AA}$	/ 326
表 1 (c) 元素的八面体共价半径/ $\text{\AA}$	/ 327
表 2 原子的第一、二、三电离能/ eV	/ 327
表 3 原子的电子亲合能/ eV	/ 328
表 4 原子的电负性	/ 329
表 5 元素的有效离子半径/ pm	/ 329
二、晶体点对称性与其物理性能的关系	/ 335
三、结构参数	/ 336
四、元素周期表	/ 340

后记

/ 341

Contents

Preface	/ 1	2.5 Other Structures	/ 43
Chapter 1 Essentials of Ceramic Structure	/ 1	2.5.1 Carbide	/ 43
1.1 Atomic Structure	/ 1	2.5.2 Nitride and Boride	/ 44
1.1.1 Electronic Structure of Atoms	/ 1	2.5.3 Composite Structure	/ 44
1.1.2 Electronic Density Distribution	/ 3	Chapter 3 Crystal Defects in Ceramics	/ 46
1.1.3 Ionization Energy, Electron Affinity and Electronegativity	/ 4	3.1 Point Defects	/ 46
1.2 Bond	/ 5	3.1.1 Vacancies and Interstitials	/ 46
1.2.1 Ionic Bond	/ 5	3.1.2 Mass Action Expression	/ 49
1.2.2 Covalent Bond	/ 8	3.2 Non-Stoichiometric Compounds	/ 50
1.2.3 Mixture of Bonds	/ 10	3.3 Line Defects	/ 52
1.3 Fundamentals of Ceramic Crystal Structures	/ 12	3.4 Planar Defects and Body Defects	/ 54
1.3.1 Principles of Crystal Chemistry	/ 12	3.5 Ordered-Disordered Structures, Solid Solutions	/ 57
1.3.2 Pauling's Rule, Coordination Number and Coordination Polyhedron	/ 16	3.6 Microstructure Analysis	/ 58
1.3.3 Allomorph and Allomerism	/ 18	3.6.1 Microstructure Analysis	/ 58
1.4 Structure Evolution and Structure Analysis	/ 19	3.6.2 Surface and Interface Analysis	/ 60
1.4.1 Structure Evolution	/ 19	3.6.3 Porosity Analysis	/ 61
1.4.2 Crystal Structural Analysis	/ 21	Chapter 4 Glass Structure and Properties	/ 65
Chapter 2 Ceramic Crystal Structures	/ 25	4.1 Glass Formation	/ 65
2.1 Structures of Binary Oxides	/ 25	4.2 Glass Structural Characterization	/ 69
2.1.1 MO Compounds	/ 26	4.3 Glass Properties	/ 71
2.1.2 M ₂ O ₃ Compounds	/ 28	4.3.1 Mechanical and Thermal Properties of Glasses	/ 71
2.1.3 MO ₂ Compounds	/ 29	4.3.2 Electronic and Optical Properties of Glasses and Amorphous Solids	/ 74
2.1.4 MO ₃ Compounds	/ 32	4.4 Applications of Glass	/ 77
2.2 Structures of Polycompounds	/ 32	4.4.1 Porous Glass	/ 77
2.2.1 Perovskite Structure	/ 32	4.4.2 Microcrystalline Glass	/ 78
2.2.2 Spinel Structure	/ 35	4.4.3 Optical Glass and Functional Optical Glass	/ 79
2.2.3 ABO ₂ , ABO ₃ and ABO ₄ Compounds	/ 37	4.4.4 Optical Fiber Glass	/ 81
2.2.4 High Temperature Oxide Superconductors	/ 38	4.5 Glass Structural Analysis	/ 82
2.3 Sulfide Structure	/ 39	Chapter 5 Thermodynamics of Ceramics	/ 87
2.4 Silicate Structure	/ 41	5.1 Thermodynamic Functions and Chemical Equilibrium	/ 87
		5.1.1 Thermodynamic Functions	/ 87
		5.1.2 Chemical Equilibrium	/ 89

5.1.3	Melting Points	/ 91	7.1.1	Micro-mechanism of Diffusion	/ 130
5.2	Surface Properties of Solids	/ 93	7.1.2	Diffusion Laws	/ 132
5.2.1	Surface Relaxation and Reconstruction	/ 93	7.2	Diffusion Process	/ 135
5.2.2	Surface Tension and Surface Energy	/ 93	7.2.1	Self-Diffusion	/ 135
5.2.3	Adsorption	/ 97	7.2.2	Interdiffusion and Reaction Diffusion	/ 137
5.3	Interfaces and Grain Boundaries	/ 100	7.2.3	Surface Diffusion, Dislocation and Grain Boundary Diffusion	/ 139
5.3.3	Interfaces	/ 100	7.2.4	Interface Migration	/ 140
5.3.4	Grain Boundaries	/ 102	7.3	Diffusion Limited Control Process	/ 142
5.4	Nonequilibrium Thermodynamics	/ 103	7.4	Investigation Methods of Diffusion	/ 144
5.5	Thermodynamic Calculation	/ 104	Chapter 8	Preparation of Ceramics	/ 146
Chapter 6	Phase Transition and Phase Diagram of Ceramics	/ 108	8.1	Powder Preparation	/ 146
6.1	Gibbs Phase Rule	/ 108	8.1.1	Preparation from Solid	/ 146
6.2	Thermodynamic Classification of Transition	/ 109	8.1.2	Preparation from Liquid	/ 148
6.2.1	First-Order Transition	/ 109	8.1.3	Preparation from Vapor	/ 151
6.2.2	High-Order Transition	/ 110	8.1.4	Precipitation of Solid Powders from Liquid	/ 152
6.3	Structure Change Classification of Phase Transformation	/ 111	8.1.5	Powder Characterization	/ 152
6.3.1	Reconstructive Transformation	/ 111	8.2	Shaping of Ceramics	/ 154
6.3.2	Displacive Transformation	/ 111	8.2.1	Shaping Properties	/ 154
6.3.3	Order-Disorder Transformation and Diffusion Transformation	/ 113	8.2.2	Shaping Methods	/ 155
6.3.4	Martensitic Transformation in Ceramics	/ 114	8.3	Sintering of Ceramics	/ 157
6.4	Kinetics and Soft Mode Transformation	/ 115	8.3.1	Driving Force of Sintering	/ 158
6.4.1	Heterogeneous Transformation	/ 116	8.3.2	Sintering Processes	/ 159
6.4.2	Homogeneous Transformation	/ 120	8.3.3	Sintering Methods	/ 162
6.4.3	Soft Mode Transformation	/ 121	8.4	Microstructure Development During Sintering	/ 163
6.5	Phase Diagram	/ 122	8.4.1	The Initial Stage	/ 163
6.5.1	Principles of Diagram	/ 122	8.4.2	The Intermediate Stage	/ 165
6.5.2	Phase Diagram of One-Component Systems	/ 123	8.4.3	The Final Stage	/ 167
6.5.3	Binary Phase Diagram	/ 124	8.5	Factors Affecting Sintering	/ 167
6.5.4	Ternary or Polycomponent Phase Diagram	/ 125	8.5.1	Grain Size and Porous	/ 167
6.6	Phase Diagram Calculation and Non-equilibrium Phase Diagram	/ 127	8.5.2	Pore or Grain Growth on Solidification	/ 168
6.6.1	Phase Diagram Calculation	/ 127	8.5.3	Aggregation	/ 168
6.6.2	Non-equilibrium Stationary State Phase Diagram	/ 128	8.5.4	Other Factors	/ 170
Chapter 7	Diffusion	/ 130	Chapter 9	Mechanical Properties of Ceramics	/ 172
7.1	Diffusion Laws	/ 130	9.1	Elastic Properties of Ceramics	/ 172
			9.2	Hardness and Strength of Ceramics	/ 175
			9.2.1	Hardness and Friction of Ceramics	/ 175
			9.2.2	Strength of Ceramics	/ 176
			9.2.3	Factors Affecting Ceramic	

Strength	/ 179	11. 3. 1 Refractory Ceramics	/ 222
9. 2. 4 Corrosion Behavior in Ceramics	/ 181	11. 3. 2 Thermal Exchangers and Ceramic Heaters	/ 223
9. 3 Brittleness and Toughening		Chapter 12 Electrical Conductivity of Ceramics	/ 226
Mechanisms	/ 181	12. 1 Basic Properties of Electrical Conductivity	/ 226
9. 3. 1 Brittle Fracture in Ceramics	/ 181	12. 1. 1 Electrical Conductivity in Ceramics	/ 226
9. 3. 2 Methods to Toughen Ceramics	/ 184	12. 1. 2 Effect of Defects on Electrical Conductivity	/ 230
9. 3. 3 Superplasticity of Ceramics	/ 185	12. 2 Ionic Conductivity	/ 231
9. 4 Creep and Fatigue of Ceramics	/ 187	12. 2. 1 Basic Properties of Ionic Electrical Conductivity	/ 231
9. 4. 1 Creep of Ceramics	/ 187	12. 2. 2 Ionic Conductors	/ 232
9. 4. 2 Fatigue of Ceramics	/ 189	12. 3 Electronic Conductivity	/ 236
Chapter 10 Engineering Ceramics	/ 194	12. 3. 1 Basic Properties of Electronic Conductivity	/ 236
10. 1 Basic Design of Engineering Ceramics	/ 194	12. 3. 2 Effect of Oxygen Partial Pressure on Electronic Conductivity	/ 238
10. 2 Oxide and Non-oxide Engineering Ceramics	/ 195	12. 3. 3 Valence Control Semiconductors	/ 240
10. 2. 1 Oxide Engineering Ceramics	/ 195	12. 4 High Temperature Oxide Superconductors	/ 240
10. 2. 2 Non-oxide Engineering Ceramics	/ 198	12. 4. 1 Basic Properties of Superconductors	/ 240
10. 2. 3 Surface Coating and Metal Sealing	/ 201	12. 4. 2 Structures of High Temperature Oxide Superconductors	/ 243
10. 3 Porous Ceramics and Biological Ceramics	/ 202	12. 5 Other Conductors	/ 245
10. 3. 1 Porous Ceramics	/ 202	Chapter 13 Dielectric Properties of Ceramics	/ 247
10. 3. 2 Host-Guest Compounds	/ 205	13. 1 Dielectric Ceramics	/ 247
10. 3. 3 Biological Ceramics	/ 205	13. 1. 1 Basic Properties of Dielectric Ceramics	/ 247
10. 4 Ceramic Based Composite Materials and Electronic Structural Ceramics	/ 206	13. 1. 2 Insulators and Capacitors	/ 253
10. 4. 1 Ceramic Based Composite Materials	/ 206	13. 2 Ferroelectric Ceramics	/ 255
10. 4. 2 Electronic Structural Ceramics	/ 208	13. 2. 1 Basic Properties of Ferroelectrics	/ 255
Chapter 11 Thermal Properties of Ceramics	/ 211	13. 2. 2 Classification and Mechanism of Ferroelectrics	/ 259
11. 1 Thermal Properties	/ 211	13. 2. 3 Relaxed Ferroelectrics	/ 261
11. 1. 1 Specific Heat and Thermal Expansion Coefficient	/ 211	13. 3 Piezoelectric Ceramics	/ 262
11. 1. 2 Thermal Conductivity	/ 215	13. 3. 1 Piezoelectric Effect	/ 262
11. 1. 3 Thermoelectricity	/ 218	13. 3. 2 Piezoelectric Ceramics	/ 265
11. 2 Thermal Stress and Thermal Shock Resistance	/ 219	13. 4 Pyroelectric Ceramics	/ 267
11. 2. 1 Thermal Stress	/ 219		
11. 2. 2 Thermal Shock Resistance	/ 220		
11. 2. 3 Micro-scale Thermal Measurement	/ 222		
11. 3 Energy Saving Refractory Ceramics	/ 222		