

[日] 櫻井良文 等 编
小泉光惠
陈俊彦 译
王余君

新型陶瓷

—材料及其应用

中国建筑工业出版社

73.177
971
=1

DG70/06

新型陶瓷

—材料及其应用

[日] 樱井良文 小泉光惠 等编

陈俊彦 王余君 译

清华大学无机非金属材料教研组 校



中国建筑工业出版社

本书从陶瓷结构基础出发，对新型陶瓷的原料、工艺、特性、应用作了全面阐述，且着重介绍陶瓷在电学、声学、光学、磁学等方面的新应用。是一本基础理论与实际结合较紧的内容较新的书籍。

本书可供从事新型陶瓷材料研制、生产的科技人员参考，对广大使用新型陶瓷材料的工程技术人员及高等学校无机非金属材料、陶瓷专业的师生也有参考价值。

ニューセラミックス

材料とその応用

日刊工業新聞社——1977年

桜井良文 小泉光恵 等編

* * *

新型陶瓷——材料及其应用

陈俊彦 王余君 译

清华大学无机非金属材料教研组 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

大厂回族自治县印刷厂印刷

*

开本：850×1168毫米 1/32 印张：9 $\frac{1}{2}$ 字数：265千字

1983年12月第一版 1983年12月第一次印刷

印数：1—6,900册 定价：1.20元

统一书号：15040·4534

译者的话

陶瓷制品是人们日常生活中不可缺少的用品，也广泛地用于科技领域。然而现代科学技术的飞速发展对陶瓷材料提出了更多更新的要求，传统陶瓷在使用上存在一定的局限性，因此不能完全满足需要。在这样的情况下，陶瓷材料领域出现了很大的变革，逐步形成了有别于传统陶瓷的新型陶瓷。

新型陶瓷材料是近期发展起来的陶瓷材料，其所含内容十分广泛。由于新型陶瓷远远超出了传统陶瓷的范畴，因而已逐渐将陶瓷概念扩大到整个无机非金属材料。具体讲，新型陶瓷在化学组成、品种等方面与传统陶瓷有着明显的区别。就化学组成而言，传统陶瓷以氧化物（单一的和复合的）为主，而新型陶瓷除氧化物外，还有氮化物、碳化物、硼化物、硅化物、砷化物等，因此新型陶瓷的领域宽、研究对象多；就品种而言，传统陶瓷主要是天然硅酸盐矿物原料的烧结体，而新型陶瓷除烧结体外，还有单晶、薄膜、纤维等，产品形式多样。相应地新型陶瓷在工艺上也有很多新发展，在结构上也与传统陶瓷有很大差别。所制得的新陶瓷材料不仅可作结构材料，而且可作功能材料。其中很多材料具有强度高、重量轻、耐高温、耐磨、耐腐蚀等特点，适于作为各种特殊用途的结构材料，使用量正在日益增多，使用范围正在不断扩大。近二十年来，功能材料的发展异常迅速。目前功能材料已渗透到各个尖端科学领域，并有不断扩大的趋势。例如，空间技术、海洋开发、电子技术、医疗卫生、无损检测、自动控制、广播电视等领域中正在不断涌现出性能优良、制造方便的功能陶瓷。

新型陶瓷的种类很多，不同材料具有不同的特性。陶瓷材料各种特性与其结构有关，而结构又由化学组成和制备工艺所决

定。根据这些因果关系，本书以新型陶瓷材料为对象，从陶瓷结构基础出发，对原料、工艺、特性、应用作了全面阐述，且着重于电学、声学、光学、磁学方面的新应用。这样既使读者对新型陶瓷有一个全面的认识，又突出了新的概念，有利于读者进行新材料的研制和进一步扩大材料的应用面。本书是由材料和应用方面的科技人员协同完成的，材料与应用部分结合较紧，叙述时比较注意基础理论与实际的联系。

本书共分十一章，第五章至第七章是由王余君翻译的，其余各章是由陈俊彦翻译的。全书由清华大学无机非金属材料教研组黄维琼、张中太、李龙土校。第一、二章，黄兰芳审；第三、四章，黄勇、吴建锐审；第五、七章，赵梅瑜、姚尧、武忠仁（上海硅酸盐研究所）审；第六章，周志刚审；第八、九章，刘元鹤审；第十、十一章，江作昭审。在翻译过程中还得到中国科学院声学所、物理所等单位的很多同志的帮助。对此我们一并表示感谢。由于我们水平有限，译文中难免有不妥之处，诚恳地希望读者批评指正。

译 者

序

在过去十年内所发生的重大事件中，阿波罗11号登月成功给人们留下了极为深刻的印象。当时我们手捧传统陶瓷制品咖啡杯，从电视屏幕上看到人类第一步踏上遥远的月球表面而异常激动。然而这伟大业绩的出现，在于火箭、通信技术、计算机及其综合装配技术等已有惊人的发展，而用新型陶瓷技术又制出了各种先进技术所必需的新材料，每当想到无数的新型陶瓷材料被采用时，不禁感慨万分。

以此形势为背景，适逢新型陶瓷座谈会五周年之际（自发起至今年7月），发行本书以作纪念。其目的是向现已从事材料研制和设计的科技工作者，或将来向这方面发展的理工科学生介绍作为新型工业材料而不断涌现出的新型陶瓷材料的制造工艺、特性和应用，文章力求做到通俗易懂。

本书前面章节为基础部分；第二章从结晶化学观点解释构成烧结体粒子的各种晶体的组成与结构；第三章详述了陶瓷的固有特征——晶界现象；第四章介绍了从原料制备到制成单晶与多晶体的新型陶瓷材料的通用制造工艺；第五章到第十章分别阐述用上述工艺制成的新型陶瓷材料，并根据最新资料介绍材料特性及其在电子材料、磁性材料、光学材料、高温材料、建筑材料和超硬质材料方面的应用。最后一章论述了新型陶瓷材料的今后发展动向，作为本书的结语。

历来，有关材料方面的著作几乎都出自于材料研究者之手。然而，自新型陶瓷座谈会开始以来，材料专家和设备（制造）专家之间通力合作，在这样的情况下，本书才有可能由这两个领域的专家共同执笔写成。本书发行能否达到预定目的，深感不安。

如广大读者将这一点作为本书的特点来评价，我们全体编委将会感到不胜欣慰。

编辑 櫻井良文

小泉光惠

松本忠恕

1977年5月

目 录

1. 总 论

1-1 陶瓷	1
1-2 普通陶瓷和新型陶瓷	2
1-3 新型陶瓷材料的特征	3

2. 晶体的组成与结构

2-1 键的性质与晶体结构	5
2-1-1 离子键结合的化合物	5
2-1-2 共价键结合的化合物	9
2-1-3 其它键结合的化合物	12
2-1-4 两种以上的键结合的化合物	13
2-2 组成与晶体结构	15
2-2-1 氧化物的晶体结构	15
2-2-2 硫族化物	24
2-2-3 碳化物、氮化物、磷化物	29
2-3 温度和压力引起的结构变化	32
2-4 不同种元素的固溶引起的特性变化	33

3. 多晶体的晶界现象

3-1 陶瓷晶界与金属晶界的比较	36
3-2 晶界结构	37
3-2-1 晶界定义	37
3-2-2 晶界结构	39
3-3 晶界或晶界附近的溶质偏析和相分离	43
3-3-1 晶界或晶界附近的组成变化	43
3-3-2 平衡状态的晶界偏析	43

3-3-3	平衡状态的相分离	46
3-3-4	非平衡状态的晶界偏析和相分离	46
3-4	晶界扩散和晶界宽度	51
3-4-1	概论	51
3-4-2	晶界扩散的实验结果	52
3-4-3	物质迁移过程	53

4. 合成过程

4-1	原料制备	59
4-1-1	由固相生成的系统	60
4-1-2	由液相生成的系统	63
4-1-3	由气相生成的系统	69
4-2	合成与相图	70
4-2-1	相律与相图	71
4-2-2	单元系相图	72
4-2-3	二元系相图	73
4-2-4	三元系相图	78
4-3	单晶的生长(培养, 培育)	78
4-3-1	晶体的成核和成长	79
4-3-2	水溶液法	80
4-3-3	熔融法	81
4-3-4	气相法	91
4-3-5	水热法	93
4-3-6	高压法	94
4-4	用熔体凝固法制备无机氧化物多晶体	96
4-4-1	浇注法	97
4-4-2	单向凝固法	99
4-4-3	取向多晶体的显微结构	102
4-4-4	性质	108
4-5	用烧结法制备多晶体	108
4-5-1	普通热压法与高压热压法	109
4-5-2	高温等静压烧结法	111

4-5-3	超高压烧结法	113
4-6	用结晶化方法制备多晶体	114
4-6-1	结晶化及其测定方法	114
4-6-2	微晶玻璃的种类	116

5. 电子材料方面的应用

5-1	用作电子材料的新型陶瓷	122
5-2	导电陶瓷	122
5-2-1	陶瓷的导电和电子现象	122
5-2-2	导电陶瓷及其应用	126
5-2-3	非晶态半导体的电子特性及其应用	131
5-3	光电陶瓷	141
5-3-1	多晶和陶瓷光电材料及其应用	141
5-3-2	玻璃半导体的光电性质及其应用	143
5-4	电介质陶瓷	150
5-4-1	电介质陶瓷及其分类	150
5-4-2	绝缘材料	150
5-4-3	压电陶瓷	154
5-4-4	铁电陶瓷	158
5-5	电光材料	162
5-5-1	电光效应和电光晶体	162
5-5-2	透明陶瓷及其应用	165
5-6	电子放射材料	170
5-6-1	二次电子放射材料	170
5-6-2	陶瓷二次电子倍增管	172

6. 磁性材料方面的应用

6-1	用作磁性材料的新型陶瓷	177
6-2	铁氧体	178
6-2-1	软磁铁氧体	179
6-2-2	硬磁铁氧体	182
6-2-3	其它铁氧体	184

6-3	磁记录材料	187
6-3-1	γ - Fe_2O_3	187
6-3-2	CrO_2	190
6-4	高矫顽力材料	191
6-4-1	稀土类磁性材料	192
6-4-2	MnBi系材料	193
6-5	磁泡材料	196
6-5-1	稀土正铁氧体	197
6-5-2	稀土石榴石	200
6-6	非晶态磁性材料	201
6-6-1	带状软磁性材料	203
6-6-2	稀土类和过渡金属薄膜	203

7. 光学材料方面的应用

7-1	用作光学材料的新型陶瓷	208
7-2	耐热透明材料	208
7-2-1	TiO_2 - SiO_2 系玻璃	208
7-2-2	透明微晶玻璃	209
7-2-3	氧化物透明多晶体	211
7-2-4	非氧化物透明多晶体	213
7-3	红外光学材料	213
7-4	激光材料	213
7-4-1	激光的原理和特性	215
7-4-2	红宝石激光器	215
7-4-3	掺铈的钇铝石榴石激光器	216
7-4-4	玻璃激光器	216
7-5	光传输材料	219
7-5-1	光纤的意义	219
7-5-2	光纤的构造	219
7-5-3	光纤的制造方法	221
7-5-4	光损耗	222

7-6	光色材料	222
-----	------------	-----

8. 高温材料方面的应用

8-1	用作高温材料的新型陶瓷	229
8-2	氧化物系材料	229
8-2-1	磁流体发电用高温材料	229
8-2-2	能源用高温材料	235
8-3	非氧化物系材料	239
8-3-1	碳化物、硼化物、氮化物的制造	239
8-3-2	碳化物、硼化物、氮化物的特征与用途	239
8-3-3	气轮机叶片	244
8-4	复合高温材料	248
8-4-1	金属陶瓷	248

9. 建筑材料方面的应用

9-1	用作建筑材料的新型陶瓷	254
9-2	轻质建材	255
9-2-1	加气混凝土	255
9-2-2	轻质骨料	259
9-3	纤维材料	264
9-3-1	玻璃纤维	264
9-3-2	陶瓷纤维	269
9-4	其他	273
9-4-1	复合建材	273

10. 超硬质材料方面的应用

10-1	用作超硬质材料的新型陶瓷	279
10-2	复合超硬质材料	280
10-2-1	超硬质高强度材料的结构	280
10-2-2	金属陶瓷领域的最近动向	282
10-2-3	陶瓷工具材料	288

10-3 超高压合成材料288
10-3-1 人造金刚石289
10-3-2 高压相氮化硼295
10-3-3 烧结体296

11. 新型陶瓷的今后动向
.....300

1. 总 论

1-1 陶 瓷

所有生物都从地球取得生存所需的物质，而唯独人类才有组织地利用地球的资源作消费资料或材料，从而创造出人类文明社会。

水、食品、酸、碱、肥料等消费资料通过化学反应本身被消耗掉，变成其它物质，从而发挥其作用，有益于人类。反之，陶瓷器、玻璃、塑料、铁等材料在人类使用过程中不起化学变化，能长期保持原来的形状和化学组成。我们将其中一种或几种材料组合、装配起来，制造设备、机械或建造建筑物等。

根据构成材料的物质的特征，可将材料大致分为无机材料、金属材料 and 有机材料。在研究人类文明史时，常用“石器时代”、“青铜器时代”“铁器时代”加以说明，“石器时代”正是我们的祖先以原始方式加工岩石（无机材料），将它作工具使用的初创时代；“青铜器和铁器时代”则是从矿物中提取金属成原材料，将它作为金属材料使用的初创时代。

现仅就无机材料而言，虽然其中也有象气球用的氢气或原子反应堆用的重水那样的流体，但大多数是固体。常将固体无机材料通称为陶瓷（セラミックス，ceramics）。此词来源于希腊语 keramos，是指陶瓷器。第二次世界大战后，在国外，特别是在美国，陶瓷工业制成的一切产品，即采用窑炉高温加热天然矿物原料，烧结或熔融后制成的一切产品皆用此名。无机材料中，也有不必经过这样高温处理的材料。例如在水热条件下，于400°C或200°C温度时制备振荡器用的人造水晶和建筑材料用的硅酸钙。从节能的观点出发，无机材料在较低温度下的制备技术今后将会进一步受到人们重视，并进行广泛深入的研究，这种无机材料现

在也属于陶瓷范畴。

1-2 普通陶瓷和新型陶瓷

人类最初制作的工具是石器，在制作过程中，不改变天然材料的材质，仅进行形状的加工。此后，人类学会取火，在使用火的过程中，发觉某种土加热后变硬，这意味着产生了人类造型的最初的工具——土器，以致大部分古代制造的陶瓷就以构成地壳的岩石、矿物、粘土作原料。现从克拉克数^①推测地壳的化学组成，75%（重量）左右是氧和硅，再加上铝、铁等十种元素约占总量的98%。以上这些主要成分形成了碱金属、碱土金属或过渡金属的硅酸盐和铝硅酸盐，使这类原料或其混合物在高温下反应后变至另外的化合物，从而制得产品，所以又可将陶瓷工业称作硅酸盐工业。陶瓷器、玻璃、水泥、耐火材料是其最典型的产品，直至目前，这些产品的产量仍然相当可观。

第二次世界大战后，随着宇宙开发、原子能工业的勃兴和电子工业的发展，迫切要求性能优良的材料，如对耐热性、机械强度、电磁特性、耐腐蚀性、尺寸精度等方面都提出了更高的要求，因而陶瓷也和其它材料一样，依靠现存的含有较多杂质且杂质含量不定的天然原料，就不可能控制产品的组成和结构，也就不可能进一步控制特性。为此，向着采用化学方法制备高纯度或纯度可控制（通过调整添加物量控制）的人造原料方向发展。而且，为获得所需的材料特性，不仅使用构成地球的主要元素，也使用稀有元素；除了氧化物（占原有陶瓷的绝大多数）外，还出现了氮化物、碳化物、硼化物、硅化物等新材料，这些是自然界中不存在的非氧化物材料。这些材料不仅具有新的化学组成和功能，而且为了提高材料的功能，除原有的烧结体外，还有单晶、薄膜、纤维、粉料。产品的形状已能精确地控制，材料设计方面的工作也在积极地进行，这是通过材料的复合而实现的。以上述

^① 地球的大气层、水圈和表面至16公里深（海面下16公里）的固体部分存在的元素的重量百分率称为各元素的克拉克数。

的陶瓷器为典型的原有的陶瓷称为普通陶瓷或传统陶瓷，相对而言，新发展起来的陶瓷称为新型陶瓷、现代陶瓷或特种陶瓷。

1-3 新型陶瓷材料的特征

陶瓷所处的物质状态有单晶、玻璃、烧结体、粉体（料）种种，其中，熔融或溶解后，通过凝固析晶制得的单晶和玻璃具有均匀性，而大部分陶瓷则是通过粉体成型、烧成得到所需形状的材料，即烧结体。烧结体是晶粒的聚集体，以具有晶粒、晶界、气孔、杂质形成一定的几何分布的显微结构为其特征。这种多晶体的性质既受构成晶粒的晶体性质的影响，又受晶界性质的影响，以电阻值为例加以说明。单晶的电阻率是一定的，而烧结体则不然，即使在同一条件下烧成，其电阻率也往往有所差别。长期以来，虽然已积累了大量的实验资料，但是陶瓷与金属材料、塑料相比，更难上升成理论，现在之所以存在着专家们的不同见解，就是因为材料显微结构上这种固有的特征所致，对于性能要求很高的新型陶瓷来讲，不能不说是个很大的弱点。

要解决上述问题，必须从基础方面着手。一方面，已经系统地建立了可称为单晶理论的固体物理和固体化学。但是，这种理论无论怎样完美，也不能说明多晶陶瓷的所有性质，当然它有一定适用范围。另一方面从材料科学着手，它能弥补上述理论的不足之处。材料科学首先阐明物质的组成和结构基础，分析与材料特性有关的本质问题，进而将那些结果应用于各种科学技术，为研制新材料及开辟应用新材料的新技术领域指明方向。

前面已经指出，多晶体的复杂性起因于显微结构，这种复杂性使陶瓷的研究常常凭经验进行，以致成为经验性很强的学科，但是，近年来由于精确地控制了显微结构，这样就可能充分地、有效地利用烧结体的特殊性质，例如，由于显微结构的均匀化，陶瓷的透明度提高，最初将它作为结构材料，目前正在用作电光材料而不断地发展。另一方面，还有这样的例子，象非线性电阻

器^①那样，利用陶瓷的不均匀结构，发现了多晶体特有的优良功能。今后，新型陶瓷领域的一个重要课题就是如何形成重复性好的复合显微结构。

① 也称为压敏电阻器。——译注