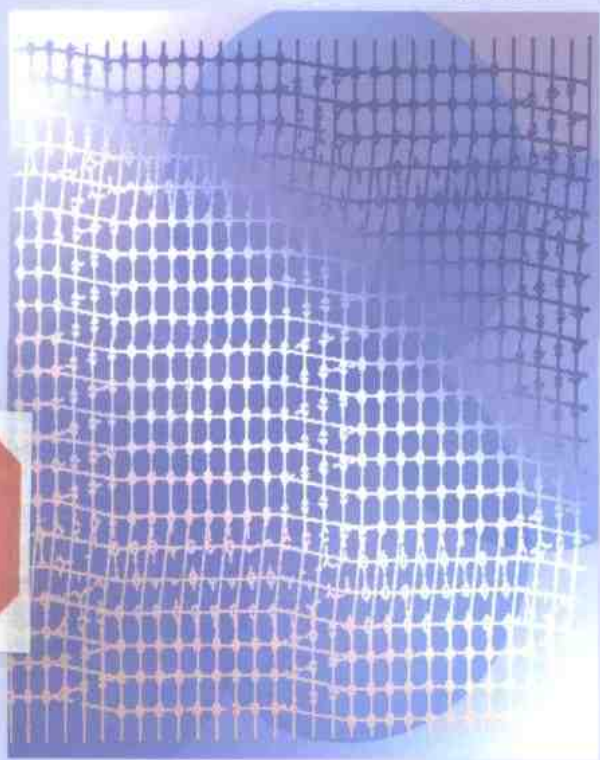




应用物理学丛书

先进陶瓷物理与化学 原理及技术

高瑞平 李晓光 编著
施剑林 周 玉 傅正义



科学出版社

81.531

432

应用物理学丛书

先进陶瓷物理与化学 原理及技术

高瑞平 李晓光 编著
施剑林 周玉 傅正义



内 容 简 介

本书为《应用物理学丛书》之一,先进陶瓷的出现与现代工业和高科技的发展是紧密相关的,本书重点介绍先进陶瓷物理与化学的原理与技术,全书共5章,分别论述:陶瓷的结构,缺陷,扩散与电导,相图及先进陶瓷的制备科学与技术,每章末还有参考文献。

本书可作为高等院校有关专业本科生、研究生的教学用书,也可供材料与工程、电子、物理、化学等领域的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

先进陶瓷物理与化学原理及技术/高瑞平,李晓光等编著.

- 北京:科学出版社,2000

(应用物理学丛书/吴自勤,杨国桢主编)

ISBN 7-03-008284-2

I. 先… II. ①高…②李… III. ①陶瓷-物理化学-性能

②陶瓷-生产工艺 IV. TQ174.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 02212 号

21127/15
科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

保海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年2月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2001年2月第一次印刷 印张:13 1/4

印数:1—1 800 字数:339 000

定价:27.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(北燕))

《应用物理学丛书》

编委会

主编：吴自勤
杨国桢

编委：(以姓氏笔画为序)

王之江	王业宁	王 琛	叶朝辉
华中一	肖定全	张泰永	冼鼎昌
姜承烈	莫 党	阎守胜	章 综

《应用物理学丛书》出版说明

1978年夏在庐山召开的中国物理学会年会（“十年动乱”结束后的全国物理学界第一次大型学术会议）上，部分与会专家与学者经过充分酝酿和热烈讨论后一致认为，为了迎接科学春天的到来和追赶世界先进科学技术水平，有必要编辑出版一套《实验物理学丛书》，并组成以钱临照院士为主编，王淦昌等5位院士为副主编，王之江、王业宁等26位院士或专家为编委的《实验物理学丛书》编委会。

20年来，这套丛书在钱临照院士的主持下，通过编委们的积极工作（有的编委还亲自撰稿），先后出版了《实验的数据处理》、《X射线衍射照相学》、《粒子与固体相互作用物理学》、《压电与铁电材料的测量》、《电介质的测量》、《物理技术在考古学中的应用》及《材料科学中的介电谱技术》等20部实验物理学著作。这些著作都是实验、科研和教学的系统总结，出版后受到读者的欢迎和好评，有不少被评为国家级、部级和院校级的优秀科技图书，如《实验的数据处理》一书获第一届全国优秀科技图书一等奖。这套丛书的陆续出版，在社会上引起较大影响，在科研、教学、经济建设和国防建设中发挥了积极的作用。

改革开放以来，我国在各个方面发生了翻天覆地的变化，经济体制由计划经济逐步转向社会主义市场经济，科学技术和教育也得到了空前的发展。为了适应社会主义市场经济的需要和满足社会的需求，我们决定对原丛书的出版宗旨、选题方向做相应的调整，重新组建编委会，并将原丛书更名为《应用物理学丛书》，使新丛书能在“科教兴国”和将科学技术转化为生产力的伟大实践中发挥更大的作用。

《应用物理学丛书》的出版宗旨和选题方向如下：

1. 密切联系当前科研、教学和生产的实际需要, 介绍应用物理学各领域的基本原理、实验方法、仪器设备及其在相关领域中的应用, 并兼顾有关交叉学科。

2. 反映国内外最新的实验研究与技术水平和发展方向, 并注重实用性。

3. 以大专院校师生以及科研单位、国防部门、工矿企业的科研人员为对象, 理论与实践紧密联系。

这套丛书将按照“精而准, 系统化”的原则, 力求保持并发展原《实验物理学丛书》已形成的风格和特色, 多出书、出好书。

需要强调的是, 《应用物理学丛书》将优先出版那些有助于将科学技术转化为生产力以及对社会和国民经济建设有重大作用和应用前景的著作。

我们坚信, 在编委们的共同努力下, 在广大科研和教学人员的积极参与和大力支持下, 《应用物理学丛书》的出版将对我国科学技术和教育事业的持续发展发挥积极的作用!

《应用物理学丛书》编委会

序

由于陶瓷材料的强化学键合特性，不仅使其具有高强度、高硬度、抗腐蚀和优良的高温性能，而且在一定条件下可以具有绝缘、导体、半导体和超导等特性，从而表现出独特的光学、磁学、电学和力学特征，因而无论在结构材料和功能材料方面都有诱人的应用前景。先进陶瓷材料层出不穷，在许多方面已突破了传统陶瓷的概念与范畴，如新型氧化物高温超导材料和氧化物巨磁阻材料的发现使人们对超导和磁学特征的认识产生质的飞跃。目前先进陶瓷材料在当代各类新材料中，成为发展最快的材料，据统计近 10 年增值四倍。

同时先进陶瓷材料又是一个年轻的学科，人们对它的认识还比较肤浅，加上研究对象的复杂性，还有许多未知空间，这更激发人们去探索。近年来多学科交叉所获得的丰硕研究成果，不断深化着学科的理论基础，并促进了新材料技术的发展。只有不断地总结新进展，产生认识的新飞跃，才能使这个年轻学科逐步趋向成熟，发展学科的重任更落到青年陶瓷材料工作者肩上。

本书的作者群是近年来涌现的一批青年陶瓷材料科学家，他们在先进陶瓷材料领域都获得国家总理基金，即杰出青年基金的资助，并作出了突出成就。由国家自然科学基金委员会工程与材料科学部高瑞平副教授建议和组织编写的《先进陶瓷物理与化学原理及技术》一书是他们的集体著作。本书从陶瓷材料的物理化学原理出发，汇集国内外相关的研究进展并结合各自的研究成果进行论述，使枯燥的原理焕发了新春，这无疑是一种新尝试。全书五章概括了陶瓷物理化学原理的核心内容，理论结合实际给人耳目一新的感受。陶瓷材料结构一章，从原子的堆积规则开始，由浅入深引出晶体结构和键合类型，并结合基本陶瓷材料和超

导、巨磁阻等新材料的研究进展例举了数种典型晶体结构。陶瓷中的缺陷一章反映了陶瓷缺陷研究的新进展。陶瓷材料的扩散与电导一章简明阐述了陶瓷材料的扩散过程原理和导电现象，在论述材料原子扩散与离子电导行为的基础上，探讨了元素替代所导致的材料电导率变化，着重分析了一些超导体和巨磁电阻材料的输运行为。陶瓷相图一章从材料学科的角度把金属相图和陶瓷相图的概念统在一起，并结合大量实例阐述相图类型、规则及相图的运用，还分析了非平衡态时相图的作用。先进陶瓷材料制备科学技术一章提炼出制备技术的关键环节重点论述，有机融入作者在粉体制备和烧结理论研究所取得的新成果。

作序本是权威人士的事情，我涉入先进陶瓷材料领域也不过12年，让我作序真感到自不量力，但是支持年轻人理当义不容辞。当我读完《先进陶瓷物理与化学原理及技术》一书后感到兴奋和安慰，因为这确是一本值得一读的书。同时使我看到一批青年学科带头人成长的足迹。“科教兴国”的雨露滋润加上个人的勤奋努力使他们有所成就。我衷心希望他们戒骄戒躁，为振兴中华在艰苦的学术征途继续团结奋斗，攀登科学高峰。

张立同

目 录

《应用物理学丛书》出版说明	i
序	iii
第一章 陶瓷材料的结构	1
§ 1.1 晶系、布拉维晶胞	1
§ 1.2 元素的晶体结构	4
1.2.1 概述	4
1.2.2 配位数及配位多面体	13
1.2.3 Pauling 规律	13
§ 1.3 简单密堆积结构——立方密堆积 (ccp) 和六方密堆积 (hcp)	14
§ 1.4 结合力的一般性质	16
§ 1.5 晶体键合类型	19
1.5.1 离子晶体	19
1.5.2 共价晶体	20
1.5.3 金属晶体	20
1.5.4 分子晶体	20
1.5.5 氢键晶体	20
§ 1.6 几种典型晶体结构	21
1.6.1 金刚石结构	21
1.6.2 石墨结构	22
1.6.3 NaCl 型结构	22
1.6.4 CsCl 型结构	22
1.6.5 闪锌矿型结构	23
1.6.6 纤锌矿型结构	24
1.6.7 萤石型结构	24

1.6.8 金红石型结构	25
1.6.9 刚玉型结构	26
1.6.10 尖晶石型结构	26
1.6.11 钙钛矿	27
参考文献	44
第二章 陶瓷中的缺陷	45
§ 2.1 点缺陷	45
2.1.1 本征与非本征缺陷	45
2.1.2 描述缺陷的符号和单位	46
2.1.3 缺陷的化学反应表达式	48
2.1.4 电子结构与无序	50
2.1.5 缺陷缔合与淀析	53
§ 2.2 线缺陷和面缺陷	57
2.2.1 位错	57
2.2.2 晶界	61
§ 2.3 氧化物陶瓷中的缺陷	63
2.3.1 石盐结构型氧化物	64
2.3.2 萤石结构型氧化物	65
2.3.3 钙钛矿结构型氧化物	66
§ 2.4 半导体中的点缺陷和扩散	67
2.4.1 扩散机理	67
2.4.2 硅	69
2.4.3 砷化镓	69
2.4.4 Laplace 缺陷谱研究方法	70
§ 2.5 氧化物超导体中的缺陷	71
2.5.1 孪晶界	71
2.5.2 氧/空位有序结构	72
2.5.3 晶界	73
§ 2.6 过渡金属碳化物陶瓷	74
2.6.1 非化学计量的化学键特性	74

2.6.2 非化学计量碳化物固溶体	76
§ 2.7 陶瓷中的氧缺陷	77
2.7.1 氧化锆陶瓷中的氧空位	78
2.7.2 氮化铝陶瓷中的氧缺陷	79
§ 2.8 缺陷工程	80
2.8.1 单晶硅基片的缺陷工程	80
2.8.2 砷化镓的缺陷工程	81
2.8.3 异质结构和异质外延	81
2.8.4 陶瓷的固溶烧结技术	83
参考文献	84
第三章 陶瓷材料的扩散与电导	86
§ 3.1 连续扩散动力学	86
3.1.1 原子扩散过程	86
3.1.2 Fick 定律	87
§ 3.2 原子迁移和扩散系数	89
§ 3.3 扩散的热力学行为	90
3.3.1 热力学过程	90
3.3.2 扩散微观过程	93
§ 3.4 几种氧化物材料的扩散现象	95
3.4.1 MgO 中的扩散	95
3.4.2 过渡金属氧化物中的扩散	97
§ 3.5 电导率	100
3.5.1 固体的能带结构	101
3.5.2 电导率和迁移率的一般表达式	102
3.5.3 扩散与离子电导	103
3.5.4 氧化钴和氧化镍: p 型电子导体	106
§ 3.6 高温超导材料正常态的电阻率	108
3.6.1 Pr 掺杂对 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系的超导电性及正常态输运性质的影响	108
3.6.2 氧含量的变化对 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 单晶正常态电阻率的	

影响	113
3.6.3 Gd 掺杂对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 单晶载流子浓度和各 向异性电阻率的影响	118
3.6.4 磁场对输运行为及临界电流的影响	120
§ 3.7 锰氧化物的巨磁电阻效应	131
3.7.1 磁电阻	133
3.7.2 热电效应	134
3.7.3 CMR 效应的理论解释	136
3.7.4 掺杂等条件对 CMR 材料性能的影响	137
参考文献	148
第四章 陶瓷的相图	152
§ 4.1 热力学与相平衡	152
4.1.1 热力学基本定律	152
4.1.2 自由能与相平衡	154
4.1.3 自由能与成分	155
4.1.4 相律	158
§ 4.2 单组元体系相图	158
4.2.1 压力-温度图	158
4.2.2 Clausius-Clapeyron 公式	160
§ 4.3 二元相图	161
4.3.1 二元相图的基本类型与不变体系反应	161
4.3.2 相图中的谬误	165
4.3.3 无限固溶	166
4.3.4 有限固溶	166
4.3.5 中间化合物	171
4.3.6 包晶相图和界元熔化	171
4.3.7 亚稳固相平衡	173
4.3.8 固相线和液相线温度	176
4.3.9 可变原子价体系: Fe-O 二元系	177
4.3.10 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系相图	179

4.3.11 含 ZrO_2 的二元系相图	179
4.3.12 部分其他二元相图	182
4.3.13 二元杠杆定律的应用	185
4.3.14 相图与自由能-成分图之间的关系	186
§ 4.4 三元相图的特征	187
4.4.1 三元相图的构成	187
4.4.2 三元系截面图	190
4.4.3 投影状态图	191
4.4.4 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-“FeO”}$ 三元系	192
4.4.5 初相区	193
4.4.6 同元和异元熔化化合物	195
4.4.7 边界曲线及等温线	195
4.4.8 三元恒定点	196
4.4.9 相容三角形	197
4.4.10 固相线面温度	198
4.4.11 液-液不相溶性	198
§ 4.5 三元相图的运用	199
4.5.1 由三元相图构造二元相图	199
4.5.2 三元杠杆定律	207
§ 4.6 加热与冷却时的反应	210
4.6.1 三元共晶反应	210
4.6.2 三元包晶反应	212
4.6.3 加热时的反应	213
4.6.4 平衡结晶路径	224
4.6.5 伴有部分再吸收的结晶	229
4.6.6 非平衡结晶	232
4.6.7 其他三元相图举例	234
§ 4.7 可置换式盐化合物相图	237
参考文献	243
第五章 先进陶瓷材料制备科学技术	245

§ 5.1 先进陶瓷材料制备工艺特点	245
5.1.1 不同现代材料制备工艺过程与特点	245
5.1.2 传统陶瓷材料制备工艺简介	246
5.1.3 现代陶瓷材料制备工艺特点与重要性	247
5.1.4 现代先进陶瓷制备工艺过程分解	248
5.1.5 其他现代无机非金属材料制备工艺过程简介	250
§ 5.2 化学法粉体制备科学技术	252
5.2.1 粉体对现代陶瓷材料制备的重要性	252
5.2.2 溶液法	255
5.2.3 固相与气相法	258
5.2.4 纳米氧化锆粉体化学法制备与晶粒生长规律	259
5.2.5 粉体团聚性质	265
5.2.6 氧化锆/氧化铝复相粉体制备与性能	273
§ 5.3 固相烧结理论	279
5.3.1 烧结阶段的划分及相关理论回顾	279
5.3.2 固相烧结过程中的热力学问题	281
5.3.3 烧结中期气孔稳定性模型	283
5.3.4 烧结中期气孔的显微结构模型	286
5.3.5 烧结中期致密化方程	289
5.3.6 烧结后期致密化方程	293
5.3.7 有关问题讨论	294
5.3.8 新致密化方程的意义及其与 Coble 理论比较	307
§ 5.4 固相烧结中期晶粒生长与致密化关系	309
5.4.1 晶粒生长与致密化的关系	310
5.4.2 颗粒堆积体的粗化与致密化的关系	320
5.4.3 物质传输的扩散途径	322
5.4.4 超细氧化锆素坯烧结过程中粗化与致密化关系	324
§ 5.5 固相烧结后期晶粒生长与显微结构发展	340
5.5.1 致密单相晶粒生长动力学	341
5.5.2 存在第二相粒子时的晶粒生长	343

5.5.3	晶粒不正常生长	345
5.5.4	显微结构发展的控制	347
§ 5.6	液相烧结致密化机制	352
5.6.1	液相烧结过程的某些特殊性	352
5.6.2	液相传质机制	354
5.6.3	固相颗粒传质机制	355
5.6.4	固相烧结理论在液相烧结中的应用	356
§ 5.7	热压烧结致密化机制	358
5.7.1	物质迁移方式与原有致密化理论	358
5.7.2	新气孔模型热压烧结致密化方程	361
5.7.3	塑性流动致密化机理	362
§ 5.8	晶体的成核与生长过程	363
5.8.1	晶化相变的时间-温度-相变图	363
5.8.2	均相成核生长过程	364
5.8.3	非均相成核过程	371
§ 5.9	玻璃与玻璃陶瓷	374
5.9.1	玻璃陶瓷中的晶化控制	375
5.9.2	单相体系中的分相	377
5.9.3	多相体系中的分相	383
§ 5.10	复相材料	385
5.10.1	陶瓷基复相材料制造方法	385
5.10.2	复相材料性质的组合规则	388
5.10.3	渗流现象	393
参考文献		398
后记		402

第一章 陶瓷材料的结构

自然界中的一切物质都是由元素周期表中一百多种元素构成的,或为其本身的单质或为与其他元素的化合物.离子、原子或分子形成固体时,便构成了晶体结构或非晶体结构.陶瓷材料和其他材料一样,都是由大量的原子(或离子)组成的,每 1cm^3 体积中大约有 10^{23} 个原子.陶瓷材料是一种或多种金属元素和非金属元素(通常是氧)的化合物.一般来说,较大的氧原子作为陶瓷的基质,而较小的金属(或半金属元素,如硅)则在氧原子间的空隙位置.陶瓷晶体结构的基本特点是其原子靠化学键来结合,主要是离子键,但共价键也有较大的分量,其键合方式决定了陶瓷材料的稳定性和强度.另一方面,陶瓷材料具有很强的抗蚀性.

必须指出的是,并不是所有陶瓷材料都是晶态的,人们还发现有玻璃陶瓷材料.同时还应指出的是,并不是所有的陶瓷材料都是氧化物.某些其他物质,包括石墨、金刚石、碳化硅、碳化钨等均具有陶瓷的性能,如高力学强度,抗热性和抗化学蚀性等.人们通过对晶体中静电力计算表明,晶体中的原子特别是氧化物中的原子,是按库仑定律结合的.固体中原子排列的形式是研究固体材料宏观性质和各种微观过程的基础.

§ 1.1 晶系、布拉维晶胞

构成晶态固体材料的原子或分子是按一定规则周期性重复排列的,具有长程有序.如果将每一个可重复的单位用一个点来表示,就能形成一个有规则的三维点阵,称为空间点阵.空间点阵中所称的点子表示结构中相同的位置,即结点.这种结点可以由单个

原子组成,也可以由多种原子组成的质心,还可以是单种元素形成团簇的质心位置.由这些结点所构成的格子为布拉维(Bravais)格子,其特点是每点周围的情况都是一样的.如果晶体的基元中包含两种或两种以上的原子,则每一基元中,同种原子各自构成与结点相同的两格,称为子晶格,它们相对位移就形成了复式格子,因此,复式格子是由若干相同结构的子晶格相互位移套构而成的.

通常用原胞的概念来描述晶格的周期性.所谓原胞是指一个晶格最小的周期性单元.原胞可以是最小的重复单元,结点只在顶角上,内部和面上皆不含其他结点.除了周期性外,每种晶体还有特别的对称性.因此,为反映晶体材料周期性和对称性的特点,原胞体积不一定是最小的,结点不仅在顶角上,通常还可以在体心或面心上.这种原胞为布拉维原胞.可分为7个晶系,每一晶系有一种或数种布拉维原胞,共计14种布拉维原胞.设 a, b, c 为晶体的对称轴或对称面的法向基矢,它们之间的夹角用 α, β, γ 表示,即 a 与 b 间的夹角为 γ, b 与 c 间的夹角为 α, c 与 a 间的夹角为 β ,则7个晶系14个布拉维原胞分布如下:

1. 立方晶系

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

在立方晶系中,有简立方,体心立方和面心立方.

2. 正方晶系

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

在四方晶系中有简四方和体心四方.

3. 正交晶系

$$c < a < b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

正交晶系中有简单正交、底心正交、体心正交及面心正交四种.

4. 三斜晶系

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ (\text{"}\neq\text{"表示不等于}).$$

5. 单斜晶系

$$c < a, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ.$$

在单斜晶系中有简单单斜和底心单斜.