

黑龙江省重点图书

陶瓷材料学

周 玉 著
雷廷权 审

哈尔滨工业大学出版社

71.223
257
0.2

黑龙江省重点图书

陶瓷材料学

周 玉 著
雷廷权 审

21.2.10

哈尔滨工业大学出版社

内 容 提 要

本专著以成分、组织、性能之间的关系为主线,系统地分析阐述了陶瓷的化学键类与分子结构、晶体结构与晶体缺陷、相平衡与相图、扩散与相变、显微组织形成、陶瓷的韧化、陶瓷材料的力学性能及抗热震性等诸多方面的内容,书后附有专业英文词汇索引。本书可作为材料专业研究生教材,也可供从事陶瓷材料研究和生产的科技人员参考。

黑龙江省重点图书 陶 瓷 材 料 学

Taoci Cailiao Xue

周 玉 著

雷廷权 审

*

哈尔滨工业大学出版社出版

(哈尔滨市南岗区复兴街18号 邮编150001)

新华书店首都发行所发行

哈尔滨工业大学印刷厂印刷

*

开本:850×1168 1/32 印张:16.25 字数:435千字

1995年10月第1版 1995年10月第1次印刷

印数:1—2 000册

ISBN 7-5603-1099-0/TB·7 定价:22.00元

前 言

新型陶瓷或称精细陶瓷,是近年来在传统陶瓷基础上发展起来的又不同于传统陶瓷的新型材料。由于它既具有传统陶瓷耐高温、耐磨损、耐腐蚀的特点,又具有相对于传统陶瓷高强高韧的优良特性,因而在航天航空等国防尖端技术领域和机械、冶金、化工等一般工业领域均有着广阔的应用前景。目前,世界各工业发达国家都投入大量的人力和资金进行新型陶瓷材料的研究。在欧洲的尤里卡计划、美国的星球大战计划及日本的21世纪新材料发展战略规划中,都将新型陶瓷材料列为重要的发展项目。我国有关新型陶瓷材料的研究从整体上讲起步较晚,与世界发达国家相比,无论是在基础研究方面还是工程应用方面都有一定的差距,但发展很快,不少高等院校及科研院所都开展了陶瓷材料研究,并取得了显著成果。国家自然科学基金、国家863高技术及国家“七·五”、“八·五”科技攻关项目都将新型陶瓷材料研究列为重要的研究课题。与此同时,有关高等院校及科研院所相继为大学生及研究生开设了陶瓷材料课程,但到目前为止,国内尚未见到从材料学角度对新型陶瓷的化学成分、组织结构、力学性能及其之间关系进行系统论述的专著或教材。因此,无论是从科研角度还是教学的需要,都急需编写一部《陶瓷材料学》。

本书在写作过程中,充分利用金属材料专业对微观组织结构研究的特点,同时吸收硅酸盐化学专业在分子结构、化学合成上的长处,从材料学的角度,以成分、组织和性能之间的关系为主线,系统地分析阐述了陶瓷的化学键类、晶体结构与缺陷、相平衡与相图、扩散与相变、陶瓷的微观组织形成、陶瓷的韧化、陶瓷材料的力学性能及抗热震性。全书共分十二章,其中第一章中的第五节由温广武执笔,第十二章由贾德昌执笔,其余各章节全部由周玉执笔,

全书由周玉统稿定稿,并经国际热处理联合会主席、哈工大教授雷廷权审阅。

本书在图片引用方面得到了国内外专家学者的大力支持与热情帮助,他们有的寄来原始图片,有的寄来复印件,有的来信表示同意在本书中翻拍,在此,谨向曾对本书的引用给予支持的同行专家和学者表示最诚挚的谢意,作者还要特别感谢郭景坤教授、黄勇教授、张宗涛博士、佐久間健人教授、越後谷淳一教授、Tzer-Shin Sheu 教授和 I. J. Brennan 博士的帮助和支持。

本书是黑龙江省重点图书,由于作者水平有限,书中不当之处在所难免,敬请同行专家、读者批评指正。

作 者

1995 年 8 月

于哈尔滨工业大学

目 录

第一章 陶瓷的晶体结构	(1)
1.1 原子间的结合力	(1)
1.2 晶体几何学简介	(6)
1.3 陶瓷的晶体结构	(17)
1.4 代表性晶体结构	(25)
1.5 硅酸盐晶体结构	(39)
1.6 离子型晶体的结构与性质	(55)
参考文献	(64)
第二章 非晶态与玻璃结构	(65)
2.1 非晶态	(65)
2.2 玻璃结构	(70)
2.3 玻璃的晶化	(73)
2.4 无机玻璃的种类	(74)
参考文献	(78)
第三章 晶体缺陷	(79)
3.1 点缺陷	(79)
3.2 不定比化合物	(83)
3.3 位错 (线缺陷)	(88)
3.4 晶界	(95)
参考文献	(101)
第四章 陶瓷中的扩散	(103)
4.1 扩散定律及其解	(103)
4.2 扩散机理与扩散系数	(112)
4.3 热激活过程的扩散	(116)
4.4 扩散与温度、杂质的关系	(120)
4.5 晶态化合物中的扩散	(126)
4.6 位错、晶界和表面扩散	(136)

4.7 玻璃中的扩散	(145)
4.8 扩散与离子传导	(150)
参考文献	(152)
第五章 陶瓷的相图	(154)
5.1 热力学与相平衡	(154)
5.2 单组元体系相图	(160)
5.3 二元相图	(163)
5.4 三元相图	(177)
5.5 四元相图举例	(185)
参考文献	(188)
第六章 陶瓷的显微组织	(190)
6.1 单相多晶陶瓷显微组织	(190)
6.2 复相多晶陶瓷的显微组织	(193)
6.3 晶界与晶界相	(197)
6.4 陶瓷复合材料的显微组织	(197)
参考文献	(207)
第七章 陶瓷中的无扩散型相变	(208)
7.1 相变级数与类型	(208)
7.2 ZrO_2 基陶瓷中的 $c-t'$ 无扩散相变	(212)
7.3 ZrO_2 基陶瓷中的 $t-m$ 马氏体相变	(221)
7.4 BaTiO_3 介电陶瓷中的相变	(229)
参考文献	(237)
第八章 陶瓷中的扩散型相变	(239)
8.1 过饱和固溶体中的析出	(239)
8.2 调幅分解	(250)
8.3 共晶及共析反应	(257)
参考文献	(261)
第九章 陶瓷的韧化	(263)
9.1 相变韧化	(263)
9.2 纤维韧化	(283)

9.3 短纤维、晶须及颗粒韧化	(297)
参考文献	(313)
第十章 陶瓷的机械性能	(315)
10.1 弹性性能	(315)
10.2 硬度	(326)
10.3 强度	(332)
10.4 断裂韧性	(352)
参考文献	(376)
第十一章 陶瓷材料的塑性变形及蠕变	(379)
11.1 陶瓷的塑性变形行为	(379)
11.2 陶瓷的超塑性	(400)
11.3 陶瓷材料的蠕变	(410)
参考文献	(436)
第十二章 陶瓷的热学性质和抗热震性	(439)
12.1 热学性质	(439)
12.2 热应力	(463)
12.3 陶瓷材料的抗热震性	(468)
参考文献	(499)
附录	(503)
英文专业词汇索引	(503)

第一章 陶瓷的晶体结构

1.1 原子间的结合力

1.1.1 化学键

晶体中的原子间是靠化学键(结合力)结合的。化学键的种类有共价键(covalent bond)、离子键(ionic bond)、金属键(metallic bond)三种强结合键以及范德华键(Van der Waals bond)和氢键(hydrogen bond)两种弱结合键。我们平时所见到的固体中的原子间都是以强键结合的。而对于陶瓷材料来讲,其化学键主要是离子键和共价键。

1.1.2 电负性

在实际陶瓷材料中,纯粹的离子键或纯粹的共价键物质几乎是没有的,而绝大多数陶瓷的化学键都是介于离子键与共价键之间的混合键,为了判断某种陶瓷化学键的离子结合程度,我们可以用电负性这一参数来作为衡量的标准。表 1.1 列出了由 Pauling 给出的元素的电负性值^[1,2]。

一般情况下,可以用下面的经验公式估算由 A、B 两种元素组成的陶瓷中离子键性比例

$$P_{AB} = 1 - \exp[-(x_A - x_B)^2/4] \quad (1.1)$$

表 1.1

元素的电负性^[1,2]

Li	Be	B												C	N	O	F
1.0	1.5	2.0												2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al												Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5												1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No											
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3											

式中, x_A 、 x_B 分别为 A、B 元素的电负性, P_{AB} 为陶瓷的离子键性比例。即 x_A 与 x_B 的差值越大, 离子键性越强, 或者说离子键性比例越大。反之, x_A 与 x_B 的差值越小, 则共价键性比例越大。当 $x_A = x_B$ 时, 成为纯粹完全的共价键。表 1.2 给出部分二元素陶瓷的电负性及离子键性与共价键性的比例。可以看出, CaO 及 MgO 等氧化物的离子键性强, 而 WC 及 SiC 等共价键性强。一般来说, 氧化物的离子键性要比碳化物及氮化物强。

表 1.2

陶瓷的离子键性与共价键性比例^[3]

材 料	CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	TiN	Si ₃ N ₄	BN	WC	SiC
电 负 性 差	2.5	2.3	2.1	2.0	1.9	1.7	1.5	1.2	1.0	0.8	0.7
离子键性比例	0.79	0.73	0.67	0.63	0.59	0.51	0.43	0.30	0.22	0.15	0.12
共价键性比例	0.21	0.27	0.33	0.37	0.41	0.49	0.57	0.70	0.78	0.85	0.88

1. 1. 3 离子型晶体的结合能与马德仑常数(Madelung constant)

构成晶体的各原子间靠化学键(结合力)的作用而相互吸引,这种结合力随原子间距离的缩小而增大,但各原子间不能无限地靠近,而有一个最小的临界距离。这是因为原子间距离太近时,原子核外电子云相互重叠而产生排斥力,原子间的距离就是靠这种吸引力和排斥力的平衡所决定的。原子间结合能(内能)如图 1.1 所示。原子间的相互作用常常用结合能 U 来表征

$$U = \frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (1.2)$$

式中, r 为原子间距离, A 、 B 为常数,上式右侧的两项分别表示引力和斥力。

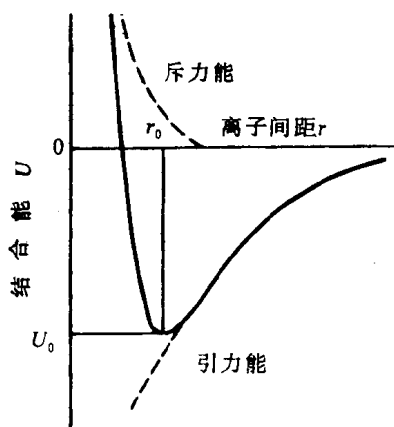


图 1.1 原子间结合能

在 $r = r_0$ 时内能最低,即结合力最强,也最稳定, r_0 为绝对零度时的离子间距。由 $dU/dr = 0$ 可得

$$U_0 = A \left(\frac{m-n}{n} \right) \frac{1}{r_0^n} \quad (1.3)$$

这就是物质的结合能,它相当于将固体物质分解成原子或离子所需要的能量。以一离子键为例,电荷为 $+Ze$ 及 $-Ze$ 的两离子间的

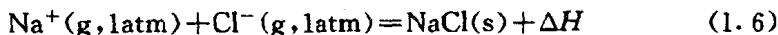
静电引力为 $(Ze)^2/r^2$, 当原子间距为 r_0 时引力能为

$$U_0 = \int_{\infty}^{r_0} \frac{(Ze)^2}{r^2} dr = - \frac{(Ze)^2}{r_0} \quad (1.4)$$

上式只表示一对阳阴离子之间的引力能, 也称晶格能, 但对实际离子型晶体来说由于库仑场的作用距离较远, 在相当距离范围内的离子间均有相互作用, 因此必须考虑相当数量的离子间相互作用的叠加进行计算。其叠加结果, 静电引力能的总和可以通过马德伦常数 (Madelung constant) M 用下式来计算

$$U = - M \frac{(Ze)^2}{r_0} \quad (1.5)$$

M 与阳离子及阴离子之间的相互排列规律有关, 即与晶体结构有关。现以 NaCl 结构为例来求晶格能及马德伦常数。设通过如下反应形成 NaCl



式中 ΔH 为生成热, 为一对正负离子的气体, 生成固态晶体时所放出的能量, 即为 NaCl 的晶格能。

对于共价键晶体来说, 只要把所有相邻全部原子形成共价键时的 ΔH 相加 (代数和) 即得到整个晶体的晶格能。但对于离子键晶体来说则不能简单叠加, 而必须考虑不同距离的离子间产生的性质不同的作用的叠加。距离为 r 的两个一价离子间的库仑场能为

$$U = \pm \frac{e^2}{r} \quad (1.7)$$

e 为电荷, 当两离子同号时取正值, 异号时取负值。如图 1.2, 以 Na^+ 为原点, 并设 Na^+ 与 Cl^- 间的最短距离为 x , 则 Na^+ 周围, 距离 x 的 Cl^- 有 6 个, 距离为 $\sqrt{2}x$ 的 Na^+ 有 12 个, 距离为 $\sqrt{3}x$ 的 Cl^- 有 8 个, 距离为 $2x$ 的 Na^+ 有 6 个……以此类推, 则原点的 Na^+ 所得到的库仑场能为

$$U_a = - \frac{e^2}{x} \cdot \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \right) \quad (1.8)$$

如将括号中的部分用 M 代表, 则有

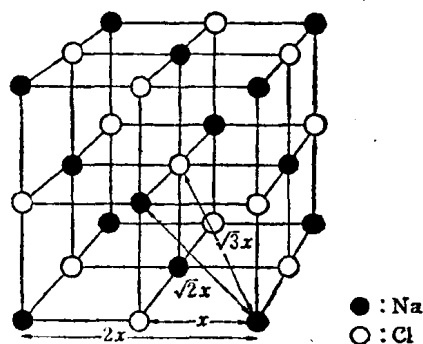


图1.2 NaCl 结构中的 Na⁺ 与其它离子的间距

$$U_a = - \frac{Me^2}{x} \quad (1.9)$$

式中的 M 是一个收敛级数，将其中项的顺序进行变化使其快速收敛并求和，所得到的数值称为马德仑常数。表1.3列出部分陶瓷的 M 值。

表1.3 部分晶体结构类型的马德仑常数

晶体结构类型	马德仑常数 M 值
NaCl 型	1.747 558
CsCl 型	1.762 670
闪锌矿型	1.638 1
纤锌矿型	1.641
萤石型	5.038 7
金红石型	4.816
刚玉型	25.031

一般情况下，晶格能的大小都是以1 mol 的晶格能的大小来度量，记为 U_l ，因此要将上式乘以阿佛加德罗常数 N_0 ，得到

$$U_i = N_0 \cdot U_a = - \frac{N_0 M e^2}{x} \quad (1.10)$$

考虑到离子间的排斥力 $U_r = B/x^n$, 利用 (1.2) 式可同时得到

$$U_i = N_0 \left(- \frac{M e^2}{x} + \frac{B}{x^n} \right) \quad (1.11)$$

M 为 5~12, B 为正数。 U_r 与 U_i 符号相反有互相抵消的作用, 但 U_r 所占比例约为 10%~20%。所以可以认为 U_i 大部分为 U_a 。

从 U_a 的意义上讲, 式中含有 M 、 e 、 x 三项。 M 决定于晶体结构类型, e 为常数, 所以同一结构类型的晶体, U_a 只决定于 x 。例如 LiCl 与 NaCl 相比, x 值基本等于二者原子半径的和, 即 $x_{\text{NaCl}} > x_{\text{LiCl}}$, 所以 U_a 相反, 即 $U_a(\text{LiCl}) > U_a(\text{NaCl})$, 晶格能的实际测定结果也是如此。

1.2 晶体几何学简介

1.2.1 布拉菲点阵与晶系

晶体是由原子在三维空间中规则排列而成的。原子堆砌的模型在研究晶体结构时一般可抽象表达原子排列的重复规律, 这种抽象的图形, 称为空间点阵。空间点阵上的质点不只限于原子, 也可以是离子、分子或原子集团。为了方便, 在质点之间用直线连接而成为空间格子。格子的交点就是点阵结点。纯元素物质的点阵中的任何结点, 都不具有特殊性, 即每个结点有完全相同的周围环境 (离子晶体如 NaCl, 每个 Na^+ 具有相同的环境, 而 Cl^- 具有另一同样的环境)。可取任一结点作为坐标原点, 并在空间三个方向上选取重复周期 a 、 b 、 c (见图 1.3)。在三个方向上的重复周期矢量 a 、 b 、 c 称为基本矢量。由基本矢量构成的平行六面体称为单位晶胞。单位晶胞在三个方向上重复即可建立整个空间点阵。图 1.4 给出由点阵和原子团构成的原子周期性排列结构。

对于同一点阵,单位晶胞的选择有多种可能性,但只有一种是最理想的。选择的依据是:①晶胞应最能反映出点阵的对称性;②基本矢量长度 a, b, c 相等的数目最多,三个方向的夹角 α, β, γ 应尽可能为直角;③单胞最小。根据这些条件选择出来的晶胞,其几何关系、计算公式均最简单,称它们为布拉菲晶胞是为纪念法国结晶学家 M. A. Bravais。

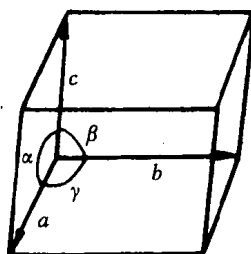


图1.3 单位晶胞

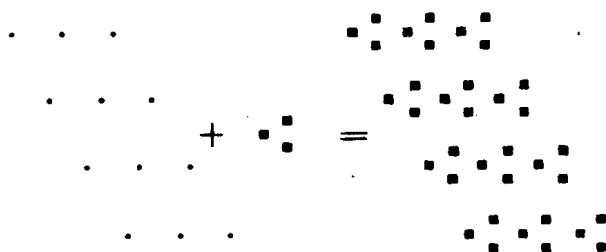


图1.4 由点阵与原子团而形成的周期性原子排列结构^[4]

按照点阵的对称性,可将自然界的晶体划分为七大晶系。每个晶系最多可包括4种点阵。如果只在晶胞的角上有结点,则这种结点为简单点阵。有时在晶胞的面上或体中也有结点,就称为复杂点阵,它包括底心、面心及体心点阵。1848年布拉菲证实了在七大晶系中,只可能有14种布拉菲点阵及其所属的七大晶系列于表1.4。每个单位晶胞内所含原子个数 N 可由下式求出

$$N = N_c/8 + N_b + N_f/2 \quad (1.12)$$

式中, N_c 为顶角上的原子数, N_b 为体心原子数, N_f 为面心原子数。

表1.4

14种布拉菲点阵

晶 系	简单 (P)	底心 (C)	体心 (I)	面心 (F)
三 斜 (triclinic) $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
单 斜 (monoclinic) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
斜 方 (orthorhombic) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
正 方 (tetragonal) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
立 方 (cubic) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
菱 方 (rhombohedral) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
六 方 (hexagonal) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$				

1.2.2 晶体学指数

(1) 晶向指数

晶体是由原子在空间中按照一定的周期规律排列而成的。可将晶体点阵在任何方向上分解为平行的结点直线组,质点就等距离地分布在直线上。不同方向的直线组,质点密度不尽相同,而同一直线组中的各直线,其质点分布则完全相同,故其中的任何一直线,均可充当直线组的代表。

对于一既定的晶体来说,仅仅直线的方向有意义。为确定某方向的线组指数,将坐标系引入,取点阵结点为原点,布拉菲晶胞的基本矢量为坐标轴,并用过原点的直线来求取。设晶胞的三个矢量分别为 a 、 b 及 c 。从原点出发,在 X 方向上移动 a 长度的 u 倍,然后沿 Y 方向上移动 b 长度的 v 倍,再沿 Z 方向移动 c 长度的 w 倍,可到达直线上与原点最近的结点 M (见图 1.5)。若该点的坐标用 $\{[uvw]\}$ 表示,则该直线指数在数值上与此点坐标相同,并加上单括号表示,即 $[uvw]$ 。 u 、 v 、 w 是三个最小整数,故直线上其它结点确定出的晶向指数,其值不变。

若晶体中任意两结点的坐标为已知,则过此两点的直线指数即可确定。设其坐标分别为 $\{[X_1Y_1Z_1]\}$ 及 $\{[X_2Y_2Z_2]\}$,则相应坐标差的最小整数比即为晶向指数。故

$$(X_2 - X_1):(Y_2 - Y_1):(Z_2 - Z_1) = u:v:w$$

图1.6给出代表性晶向及其指数,在习惯上,晶向指数用 h 、 k 、 l 加方括号表示,即 $[hkl]$,而晶向族即等同晶向(晶向线上结点排布规律相同)表示为 $\langle hkl \rangle$ 。

(2) 晶面指数

可将晶体点阵在任何方向上分解为相互平行的结点平面。同一取向上的平面,不仅相互平行、间距相等,而且结点的分布亦相同。不同取向的结点平面其特征各异。

在结晶学中习惯用 (hkl) 来表示一组平行晶面,称为晶面指数,实际上, h 、 k 、 l 是平面在三个坐标轴上截距倒数的互质比。为说