

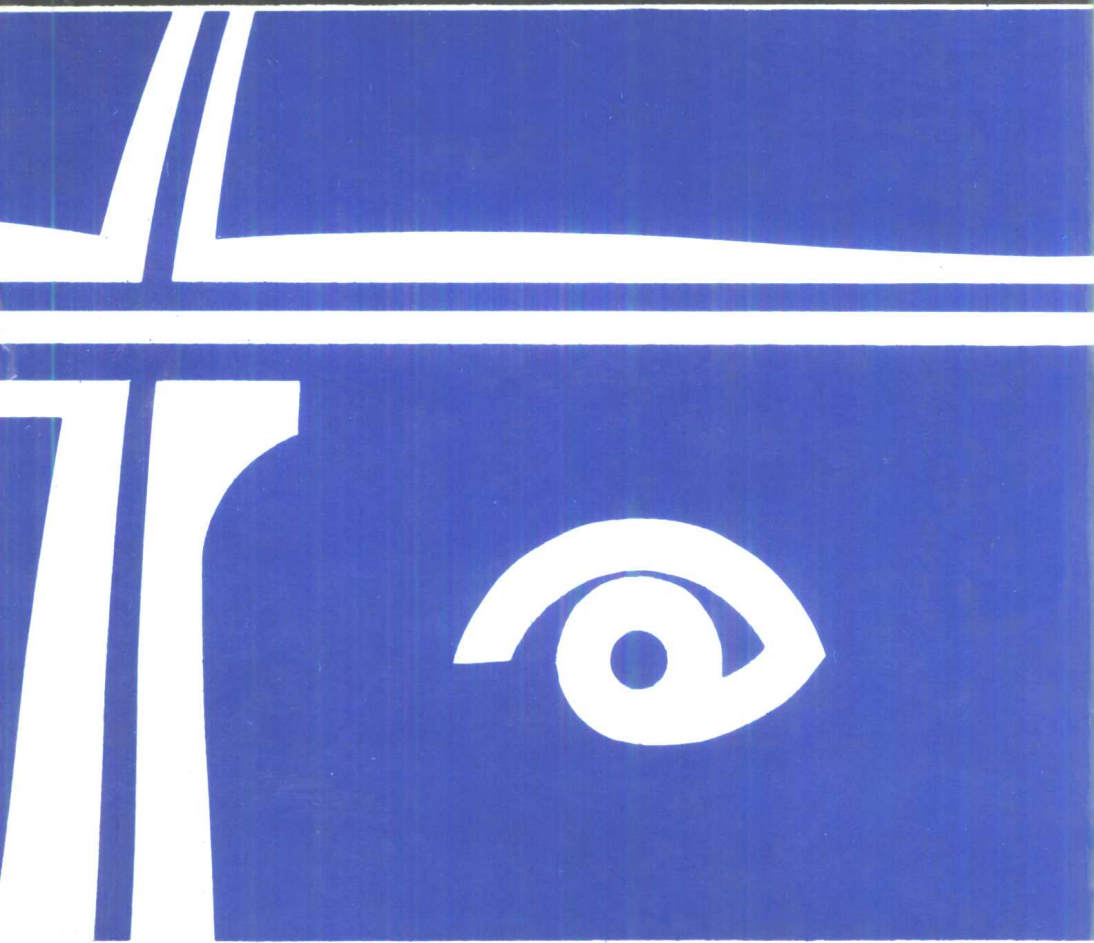


特种陶瓷

王零森 编著
黄培云 审定

● 国家“八五”规划重点图书 ●

● 中南工业大学出版社 ●



● 国家“八五”规划重点图书 ●

粉末冶金丛书



特种陶瓷

王零森 编著
黄培云 审定

● 中南工业大学出版社 ●

内 容 提 要

本书系统地论述了特种陶瓷的基本原理,粉末和制品的主要制备工艺,应用原理、领域和实例。全书注重理论联系实际,收集了最新研究成果和资料,内容新颖、简繁适度、实用性强。可作为金属或无机非金属材料及其加工、粉末冶金、复合材料、机械工程、化学工程、自动控制及仪表等有关专业和领域的工程技术人员、设计人员、教师、科学工作者的参考书,也可作为大专院校高年级学生、研究生的教材。

[湘]新登字 010 号

特 种 陶 瓷

王零森 编著 黄培云 审定

责任编辑:田荣璋

*

中南工业大学出版社出版发行
湖南省地质测绘印刷厂印装
新华书店总店北京发行所经销

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 16.8125 字数: 432 千字

1994年6月第1版 1994年6月第1次印刷

印数: 0001—2000

*

ISBN 7-81020-664-8/TG·021

定价: 19.80 元

本书如有印装质量问题,请直接与生产厂家联系解决

粉末冶金丛书编委会

主任委员
委 员

黄培云

黄培云

黄伯云

姚德超

田荣璋

吕海波

王零森

马福康

本书常用单位

量	单位符号	与非 SI 单位换算关系
长度	m	$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$
力	N	$1 \text{ kgf} = 9.80665 \text{ N}$
压力, 应力	Pa	$1 \text{ atm} = 0.1 \text{ MPa}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ kgf/cm}^2 = 98066.5 \text{ Pa}$ $1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$ $10^6 \text{ Pa} = 1 \text{ MPa}$, $1 \text{ lbf/in}^2 = 6894.76 \text{ Pa}$
断裂韧性	$\text{MPa m}^{1/2}$	
功, 能	J	$1 \text{ kgf} \cdot \text{m} = 9.80665 \text{ J}$, $1 \text{ 尔格} = 10^{-7} \text{ J}$
功率	W	$1 \text{ kgf} \cdot \text{m/s} = 9.80665 \text{ W}$, $1 \text{ HP} = 735.44 \text{ W}$
表面能	J/mol	
密度	g/cm^3	
电阻率	$\Omega \cdot \text{m}$	$1 \mu\Omega \cdot \text{cm} = 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$
电导率	s/m	$1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^2 \text{ s/m}$
电阻温度系数	$^{\circ}\text{C}^{-1}$ 或 K^{-1}	
介电强度	MV/m	
压电常数	$\text{V} \cdot \text{m/N}$ 或 C/N	
热释电系数	$\text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$	
磁场强度	A/m	$1 \text{ Oe} = 79.578 \text{ A/m}$
磁通密度	T	$1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$
热膨胀系数	$^{\circ}\text{C}^{-1}$ 或 K^{-1}	
热容, 焓	J/K	
比热容	$\text{J/kg} \cdot \text{K}$	$1 \text{ J/kg} \cdot \text{K} = 0.2388 \text{ cal/kg} \cdot \text{K}$
导热率 (导热系数)	$\text{W/m} \cdot \text{K}$	$1 \text{ cal/S} \cdot \text{cm} \cdot \text{K} = 418.68 \text{ W/m} \cdot \text{K}$
真空磁导率 μ_0	H/m	$1 \text{ Gs/Oe} = 1.257 \times 10^{-6} \text{ H/m}$
百分数	%	原子百分数标 %mol, 体积百分数标 %vol, 质量百分数标 %

前 言

本书是在积累多年的科研成果、教学经验和在多次自编讲义基础上编写而成的。作者在开始讲授“特种陶瓷”这一课程时，国内尚缺专著可供参考，国外虽然不乏这方面的著作，但在内容和篇幅等方面不甚适用。

本书编撰的目的是为非无机非金属材料有关专业，如粉末冶金、金属材料、冶金、化工、机械等的本科高年级学生和研究生提供一本合适的教材，也希望能为广大科学工作者、工程技术人员提供一本良好的参考书。

特种陶瓷，其内涵十分浩瀚，近年来发表的论文和著作汗牛充栋，其中一些领域发展十分迅速，本书既欲作为一本教材，又是粉末冶金丛书中的一个分册，在有限的篇幅内，其内容之取舍，论述之繁简，基础理论、材料理论、工艺和应用之兼顾，有用和最新资料之收集，编著者均斟酌再三、反复推敲。

书中所引资料都尽力注明了来源，以便读者检索。但为编写体例的需要，部分作了取舍、补充或变动；为读者易于明了，部分加了注解；对于个别明显的贻误作了订正。这些，因涉及数量较多，没有一一说明，望原作者或原资料引用者谅解。

值得庆幸的是，我国粉末冶金学界前辈，中国工程院院士，黄培云教授，不顾年事之高，工作之繁忙，对本书逐字逐句进行了审定并提出了多处修改补充意见，对本书质量的提高，水平的保证起了重要的作用。黄老师治学态度之严谨，工作作风之认真，都堪称我辈之楷模，学习之榜样。

特种陶瓷涉及学科广泛，作者学识有限，尽管在工作中如履薄冰、竭尽全力，但错误缺点仍在所难免。如有错误，唯作者是负，并请读者谅解和不吝赐正。是为至幸。

编著者谨识

1993. 5. 1.

目 录

1 概 述	(1)
1.1 从传统陶瓷到特种陶瓷.....	(1)
1.2 特种陶瓷和粉末冶金.....	(3)
1.3 特种陶瓷的特性和应用领域.....	(4)
1.4 研究特种陶瓷的意义和特种陶瓷的发展前景.....	(5)
主要参考文献	(13)
2 特种陶瓷的化学键和晶体结构	(15)
2.1 特种陶瓷的化学键.....	(15)
2.2 特种陶瓷的典型晶体结构.....	(17)
2.2.1 球体密堆原理和鲍林规则.....	(17)
2.2.2 由面心立方点阵构成的典型陶瓷结构.....	(22)
2.2.3 由密排六方点阵构成的典型陶瓷结构.....	(25)
2.2.4 其他特种陶瓷晶体结构.....	(26)
2.3 硅酸盐晶体结构.....	(28)
2.4 固溶体和间隙相.....	(32)
2.5 玻璃相.....	(41)
主要参考文献	(46)
3 特种陶瓷的基本制备工艺	(47)
3.1 特种陶瓷粉末制备.....	(47)
3.1.1 原料和原料粉末的一般制备方法.....	(47)
3.1.2 超细粉的特性.....	(49)
3.1.3 制取特种陶瓷粉末的固相法.....	(51)

3.1.4	制取特种陶瓷粉末的气相法	(59)
3.1.5	制取特种陶瓷粉末的液相法	(67)
3.1.6	制取特种陶瓷粉末的机械法	(73)
3.1.7	制取特种陶瓷粉末的溶剂蒸发法	(81)
3.2	特种陶瓷的成形方法	(86)
3.2.1	成形前的原料处理	(86)
3.2.2	主要的成形方法	(88)
3.2.3	粉料成形方法	(88)
3.2.4	浆料成形方法(注浆成形、粉浆浇注成形).....	(90)
3.2.5	可塑成形方法	(97)
3.2.6	热致密化成形方法	(101)
3.2.7	注射成形方法	(102)
3.3	特种陶瓷烧结	(104)
	主要参考文献.....	(109)

4	结构陶瓷	(111)
4.1	概述	(111)
4.2	特种陶瓷的力学性能	(117)
4.2.1	陶瓷材料的变形特征	(117)
4.2.2	陶瓷的脆性断裂和材料强度的韦伯分布	(122)
4.2.3	联合强度理论和脆性材料的优化使用	(124)
4.2.4	断裂韧性和陶瓷的韧化处理	(126)
4.3	高熔点氧化物陶瓷	(133)
4.3.1	氧化铝陶瓷	(133)
4.3.2	氧化锆陶瓷	(139)
4.3.3	熔融石英陶瓷	(153)
4.3.4	透明氧化物陶瓷	(154)
4.3.5	氧化铍和氧化镁陶瓷	(157)
4.4	高温碳化物陶瓷	(160)

4.4.1	碳化硅陶瓷	(160)
4.4.2	碳化硼陶瓷	(167)
4.4.3	碳化钛陶瓷	(168)
4.5	氮化物耐热陶瓷	(169)
4.5.1	氮化硅陶瓷	(169)
4.5.2	六方氮化硼陶瓷	(189)
4.5.3	立方氮化硼和超硬工具材料	(194)
4.5.4	氮化铝陶瓷	(207)
4.6	其他结构陶瓷	(210)
4.6.1	二硼化锆陶瓷	(210)
4.6.2	二硅化钼陶瓷	(211)
	主要参考文献	(213)
5	功能陶瓷	(215)
5.1	电磁理论基础	(215)
5.1.1	电介质的极化	(215)
5.1.2	介电常数	(217)
5.1.3	介电常数的温度系数	(219)
5.1.4	介质损耗	(219)
5.2	装置瓷	(222)
5.2.1	高铝瓷	(223)
5.2.2	镁质瓷	(228)
5.3	电容器陶瓷	(231)
5.3.1	非铁电电容器陶瓷	(231)
5.3.2	铁电电容器陶瓷	(244)
5.3.3	反铁电电容器陶瓷	(249)
5.4	压电陶瓷	(251)
5.4.1	压电陶瓷的结构与原理	(251)
5.4.2	压电陶瓷的性能参数	(255)

5.4.3	压电陶瓷材料	(258)
5.4.4	压电陶瓷的应用	(263)
5.5	磁性瓷	(264)
5.5.1	铁氧体的晶体结构	(267)
5.5.2	铁氧体的一般生产工艺	(270)
5.5.3	软磁铁氧体	(271)
5.5.4	其他铁氧体材料	(277)
5.6	导电陶瓷和超导陶瓷	(284)
5.6.1	导电陶瓷	(284)
5.6.2	超导陶瓷	(287)
5.7	其他功能陶瓷	(294)
5.7.1	热学功能陶瓷	(294)
5.7.2	化学功能陶瓷	(299)
5.7.3	生物功能陶瓷	(306)
	主要参考文献	(308)
6	半导体陶瓷	(310)
6.1	半导体陶瓷的物理基础	(310)
6.2	正温度系数热敏陶瓷	(317)
6.2.1	BaTiO ₃ 晶体的缺陷模型	(318)
6.2.2	钛酸钡热敏变阻器	(322)
6.2.3	钛酸钡热敏电阻的应用	(327)
6.3	负温度系数热敏陶瓷	(330)
6.3.1	概 述	(330)
6.3.2	NTC 热敏半导体陶瓷	(333)
6.3.3	NTC 热敏陶瓷的制造工艺	(352)
6.3.4	NTC 热敏电阻的应用	(354)
6.4	压敏半导体陶瓷	(358)
6.4.1	概述和主要电参数	(358)

6.4.2	氧化锌半导体陶瓷的基本特性和导电机理	(362)
6.4.3	氧化锌压敏变阻器	(369)
6.4.4	压敏变阻器的应用	(374)
6.5	气敏半导体陶瓷	(379)
6.5.1	概述及基本原理	(379)
6.5.2	主要气敏半导体陶瓷	(382)
6.6	湿敏半导体陶瓷	(392)
6.6.1	概述	(392)
6.6.2	湿敏半导体陶瓷的湿敏机制	(394)
6.6.3	主要的湿敏半导体陶瓷	(398)
6.7	光敏半导体陶瓷	(407)
6.7.1	光电导原理及光敏电阻	(407)
6.7.2	光生伏特效应对和陶瓷太阳能电池	(414)
	主要参考文献	(416)
7	陶瓷纤维和纤维强化陶瓷基复合材料	(418)
7.1	概 述	(418)
7.1.1	复合材料的定义	(419)
7.1.2	复合材料的分类	(421)
7.1.3	复合材料的性质	(422)
7.2	脆性基体复合材料强化、韧化机制	(425)
7.2.1	复合材料的断裂强度	(425)
7.2.2	复合材料的韧性和断裂功	(427)
7.2.3	复合材料组元膨胀系数的匹配问题	(431)
7.2.4	纤维的临界体积含量	(434)
7.2.5	界面粘结强度及其对复合材料性能的影响	(436)
7.3	几种典型的无机纤维和晶须	(446)
7.3.1	硅酸铝纤维	(446)
7.3.2	碳纤维	(448)

7.3.3	玻璃纤维和光导纤维	(454)
7.3.4	硼纤维	(456)
7.3.5	碳化硅纤维	(457)
7.3.6	氧化铝和其他氧化物纤维	(463)
7.3.7	氮化硼纤维	(464)
7.3.8	碳化硅晶须	(464)
7.3.9	Tyranno 陶瓷纤维	(467)
7.4	纤维强化陶瓷基复合材料的制造方法	(467)
7.5	主要的纤维强化陶瓷基复合材料体系	(472)
7.6	陶瓷基复合材料的应用前景	(483)
	主要参考文献	(484)
8	金属陶瓷	(487)
8.1	概 述	(487)
8.1.1	金属陶瓷的定义和一般原理	(487)
8.1.2	金属陶瓷材料的制造方法	(491)
8.2	氧化物基金属陶瓷	(493)
8.2.1	Al ₂ O ₃ —Cr 系金属陶瓷	(495)
8.2.2	Al ₂ O ₃ —Fe 系金属陶瓷	(497)
8.2.3	MgO—MgO·Cr ₂ O ₃ —Mo 金属陶瓷	(497)
8.2.4	ZrO ₂ —W 金属陶瓷	(497)
8.3	碳化物基金属陶瓷	(497)
8.3.1	碳化钛基金属陶瓷	(500)
8.3.2	碳化铬基金属陶瓷	(510)
	主要参考文献	(510)
	附 录	(512)

1

概 述

1.1 从传统陶瓷到特种陶瓷

陶瓷是中国古代劳动人民的伟大发明之一。在材料的大家庭中,它远比金属和塑料古老。字头小写的“china”即为瓷器,据考证它是中国景德镇在宋前的古名昌南镇的音译^[9]。陶器的出现要比瓷器早得多,在距今 8000 到 10000 年前就已出现。上古的人类最初利用大自然的恩赐——粘土——制造一些盛器使用,或许在一场森林大火之后,人们回到原来居住的地方,意外地发现,这些盛器不象其他物品那样被烧掉,反而变得坚硬结实,这可能就是上古陶器的起源^[5]。在中国黄河流域新石器时代的仰韶文化时期就出现了彩陶,所以仰韶文化又称为“彩陶文化”。新石器时代晚期,山东龙山出现了“黑陶”,所以这个时期称为“龙山文化”时期。黑陶表面光亮,厚度仅一毫米,又称“蛋壳陶”,在制作技术上比彩陶有了显著的进步。殷周时期(公元前 17 世纪)出现了釉陶。大批精美的、同真人真马一样大小的秦俑的发掘充分证明了中国秦代(公元前 220~206 年)的制陶术已非常发达,制陶工业已达到相当高的水平。

黄河流域和长江以南商周时代遗址的发掘表明,“原始瓷器”在中国已有 3000 年的历史。在浙江出土的东汉越窑青瓷是迄今为止我国发掘的最早瓷器,距今已有 1700 年^[9]。晋朝(265—316 年、即 1600 年前)吕忱的《字林》一书中已经有了“瓷”字。从那以来,唐

代越窑的青瓷、邢窑的白瓷和唐三彩都享有盛名。到元、明、清三代,彩瓷发展很快,釉色从三彩发展到五彩。

“陶瓷”一词还没有十分严格的、为国际所公认的定义。从狭义来说,它是指以粘土为主要原料经高温烧制得到的制品。通常包括陶器、炆器和瓷器。从广义来说,它还包括砖瓦、耐火材料、玻璃、珐琅、各种元素的碳化物、氮化物、硼化物、硅化物、氧化物等无机非金属材料,也包括水泥和石墨等。

在一个相当长的历史时期,陶瓷的发展主要靠工匠们技艺的传授,缺乏科学的指导,没有上升为一门科学。产品也主要是满足日用器皿和建筑材料的需要。近年来,由于科学技术的迅速发展,特别是电子技术、空间技术、计算机技术的发展,迫切需要一些有特殊性能的材料,而某些陶瓷恰恰能满足这类要求。因此,近三四十年来这类陶瓷得到了迅速的发展。这新发展起来的一类陶瓷,无论从原料、工艺或性能上均与“传统陶瓷”有很大的差异。于是就出现了一系列名词称呼这类陶瓷以区别于旧有的陶瓷或传统陶瓷。这些名词,如先进陶瓷(Advanced Ceramics)、精细陶瓷(Fine Ceramics)、工程陶瓷(Engineering Ceramics)、新型陶瓷(New Ceramics)、近代陶瓷(Mordern Ceramics)、高技术陶瓷(High Technology Ceramics)、高性能陶瓷(High Performance Ceramics)、特种陶瓷(Special Ceramics)等。各个国家和同一国家不同的专业领域,根据其习惯常取其中一个或数个称呼。美国用“特种陶瓷”较多。日本用“精细陶瓷”较多。从本质上来说,所有这些术语应该说具有相同或相近的含意。

技术术语是随技术发展而发展的,往往是学科形成之后,由科学家们根据学科的科学分类,考虑已形成的习惯去制定,而不是在学科形成之前规定的。“特种陶瓷”的精确定义尚需由有关学术机构和科学家们去讨论。一般来说,通常认为特种陶瓷是“采用高度精选的原料,具有能精确控制的化学组成,按照便于控制的制造技术加工的,便于进行结构设计,并具有优异特性的陶瓷”^[2,3]。按照

以上定义,特种陶瓷与传统陶瓷主要有以下区别:

(1)在原料上,突破了传统陶瓷以粘土为主要原料的界限,特种陶瓷一般以氧化物、氮化物、硅化物、硼化物、碳化物等为主要原料;

(2)在成分上,传统陶瓷的组成由粘土的成分决定,所以不同产地和炉窑的陶瓷有不同的质地,由于特种陶瓷的原料是纯化合物,因此成分由人工配比决定,其性质的优劣由原料的纯度和工艺,而不是由产地决定;

(3)在制备工艺上,突破了传统陶瓷以炉窑为主要生产手段的界限,广泛采用真空烧结、保护气氛烧结、热压、热等静压等手段;

(4)在性能上,特种陶瓷具有不同的特殊性质和功能,如高强度、高硬度、耐腐蚀、导电、绝缘、以及在磁、电、光、声、生物工程各方面具有的特殊功能,从而使其在高温、机械、电子、宇航、医学工程各方面得到广泛的应用。

1.2 特种陶瓷和粉末冶金

粉末冶金几乎有与传统陶瓷相近的发展历史。早在公元前3000年,印加(Incas)人用金粉烧成了宝石饰品。公元300年印度人用粉末冶金技术制得了重达6.5吨的德里(Delhi)铁柱^[7]。在漫长的发展过程中,粉末冶金已将它的研究对象从金属扩展到包括陶瓷和有机非金属在内的整个材料领域。最典型的例子是19世纪20年代硬质合金的出现。WC虽然是一种典型的陶瓷相,但从没有人怀疑过硬质合金不是粉末冶金材料。之后,将无机或有机非金属与金属或合金复合制成复合材料的例子层出不穷。如摩擦材料中引入石墨、SiC、石棉,减摩材料中引入MoSi₂、石墨、塑料等都是这样的例子。至于由金属电触头材料发展成以CuO、CdO、石墨、SnO₂、WC、Fe₂O₃等非金属相为基的电触头材料,由WC-CO硬质合金引申发展起来的超硬工具材料(如Al₂O₃、Al₂O₃-TiC、Si₃N₄、ZrO₂、Sialon 刀具、金刚石工具等),由金属核燃料发展起来的陶瓷核燃

料,由金属磁性材料发展起来的铁氧体等等,从来都习惯于列在粉末冶金材料中。因此可以认为随着粉末冶金自身的发展,它的研究领域自然会延伸到一个合理的范围。

另一方面,特种陶瓷的制备工艺与金属粉末材料的制备工艺是何等地一致,以致于几乎所有的用于制备金属粉末材料的手段和方法都可用于制备特种陶瓷。这样,要在两者之间划一条清楚界线是不可能的,也是不科学的。它们都与熔铸、加工工艺有较大的差别。因此,在一些国家或一些文献中,“粉末冶金”一词常与“金属制陶术”“金属陶瓷”有相近或相同的含意。所以,将特种陶瓷归入到传统粉末冶金和传统陶瓷延伸形成的交叉学科领域是合适的。它们有以下的基本共性:

(1)研究的对象有相同的物理形态,即均为粉体(粉体有其自身的属性);

(2)工艺过程基本相同;

(3)粉体在加工过程中有相同或相近的物理、化学变化,服从相同或相似的理论规律。

当然,传统粉末冶金、传统陶瓷和特种陶瓷三者又有各自的特点。

1.3 特种陶瓷的特性和应用领域

由于大多数特种陶瓷是离子键或共价键极强的材料,所以与金属和聚合物相比,它熔点高,抗腐蚀和抗氧化,耐热性好,弹性模量、硬度和高温强度高。许多陶瓷,如 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、 SiC 等已成为优异的高温结构材料。和传统陶瓷一样,它的最大的缺点是塑性变形能力差,韧性低,不易成型加工。由于这一缺点,材料一经制成,其显微结构就难以象金属和合金那样可通过变形来求得改善,特别是其中的孔洞、微裂纹和有害夹杂不可能通过变形改变其形态或消除。与此同时,陶瓷力学性能的结构敏感性比金属和合金要强得多,从而陶瓷材料受力时产生突发性脆断。陶瓷材料韧化问题