

粉末冶金国家重点实验室资助出版

国家“八五”规划重点图书

教育部学位管理与研究生教育司推荐的研究生教学用书

特种 陶瓷

(第二版)

王零森 编著 黄培云 审定



中南大学出版社

粉末冶金国家重点实验室资助出版

国家“八五”规划重点图书

教育部学位管理与研究生教育司推荐的研究生教学用书

特种陶瓷

(第二版)

王零森 编著

黄培云 审定

中南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

特种陶瓷/王零森编著. —长沙:中南大学出版社,
2005. 3

ISBN 7-81061-996-9

I. 特... II. 王... III. 特种陶瓷 IV. TQ174. 75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 018829 号

特种陶瓷

(第二版)

王零森 编著

黄培云 审定

责任编辑 田荣璋

出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路 邮编:410083

发行科电话:0731-8876770

传真:0731-8710482

印 装 中南大学湘雅印刷厂

开 本 889 × 1194 1/32 印张 19.375 字数 481 千字

版 次 2005 年 3 月第 2 版 2005 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-81061-996-9/TG · 004

定 价 46.00 元

图书出现印装问题,请与出版社调换

《特种陶瓷》曾获如下奖励

中国有色金属工业总公司优秀教材一等奖

湖南省科技进步三等奖

湖南省教委科技进步一等奖

粉末冶金丛书编委会

主任委员 黄培云

委 员 黄培云 吕海波

黄伯云 王零森

姚德超 马福康

田荣璋

第一版前言

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，如材料科学与工程（粉末冶金、金属材料）、材料加工、材料物理化学、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，对本书品质的提高，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、竭尽努力，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

再版前言

感谢读者的垂爱。《特种陶瓷》(第一版)问世10年,重印五次。

感谢各界的鼓励。《特种陶瓷》(第一版)先后获原中国有色金属工业总公司优秀教材一等奖,湖南省教委科技进步一等奖和湖南省科技进步三等奖。作为一本书能获科技进步奖,当时算是很大的荣誉。

值得高兴的是,在第二版付梓之际,经教育部组织专家通信评议,国务院学位委员会评议组召集人会议审议,教育部学位管理与研究生教育司审查,教育部批准,本书被列为“研究生教学用书”。

第一版刊行后,我继续给研究生们讲着这门课,但另写讲稿,内容年年更新。在一次课程行将结束时,曾经给学生读过朱熹的一首诗,诗中有两句是这样写的:“问渠那得清如许?谓有源头活水来。”现在,呈献于读者面前的第二版就定位在这清如许的“半亩方塘”。塘虽小,但可以鉴日月,灌桑麻。曾不知深浅地在一篇随感中和过一首打油诗:“半亩方塘活水来,水质清澈鱼徘徊;是水皆能鉴日月,浇田灌地麻桑栽。”

这“活水”就是自己和研究生们的研究和大量的科技文献。用“日新月异”这样的词来形容当今科技的进步,显得有些苍白。作者认为有责任尽可能把最新的养料奉献给读者。

作为一本书,特别是可以用作教材的书,要讲究体系、基础;作为一本书,又要考虑读者时间的宝贵。因此奉献于读者的将只能是盛暑烈日下的一杯清泉,浩瀚大漠中的一块路碑,进一

步深研的一台基石。

新版几乎对第一版所有章节进行了重写，并增加了“纳米陶瓷粉和纳米陶瓷”等章节。

作者对书中直接或间接引用资料的原作者们表示诚挚的感谢。为了符号、体例的统一，还有原资料中个别可能是印刷的错误，本书作了改动，不能一一说明，如有改错，唯本书作者是负。

要感谢本书的责任编辑，材料专家田荣璋教授。已届有几分惰性年龄的作者，没有田老师的鼓励与支持，是难以完成本版重写付梓的。

王零森

2004年4月

本书重要缩写

AST: 对 BaTiO_3 进行半导体掺杂的掺杂剂, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$

BAS: $\text{BaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 微晶玻璃.

BET: 测定粉末比表面积的低温氮气吸附法, 以 Brunauer, Emmett 和 Teller 三位发明人名字字头命名.

BZN: 美国通用电器公司生产的 CBN - Co 材料.

CBN: 立方氮化硼, Cubic BN.

CIP: 制取粉末材料的冷等静压制工艺, Cold Isostatic Pressing.

CMC: 陶瓷基复合材料, Ceramic Matrix Composition.

CMR: 庞磁电阻效应, Colossal Magneto Resistance.

CP: 制取粉末材料的冷模压制工艺 Cold Pressing.

CTR: 临界温度变阻器, Critical Temperature Resistor.

CVD: 化学气相沉积, Chemical Vapor Deposition.

CVI: 化学气相浸渗, Chemical Vapor Infiltration.

DIMOX: 制取陶瓷基复合材料的直接金属氧化工艺, Direct Metal Oxidation.

d_{BEL} : 用 S_{BEL} 算得的粉末等效粒径, $d_{\text{BEL}} = K/S_{\text{BEL}} \cdot \rho$, K 为粉末粒子的形状因子, 球形粉为 6.

d_{50} : 粉末粒度分布曲线的中位径.

EDFA: 乙二胺四乙酸.

FGM: 功能梯度材料, Functional Gradient Material.

FRC: 纤维强化陶瓷基复合材料, Fiber Reinforced Ceramic

Composition.

FRM: 纤维强化金属基复合材料, Fiber Reinforced Metal Composition.

FSZ: 全稳定化氧化锆材料, Fully Stabilized Zirconia.

GMR: 巨磁电阻效应, Giant Magneto Resistance.

GPS: 气压烧结, Gas Pressure Sintering.

HBN: 六方晶型氮化硼, Hexagonal BN.

IIP: 制取粉末材料的热等静压制工艺, Hot Isostatic Pressing.

HP: 制取粉末材料的热压制工艺, Hot Pressing.

K_c : 材料的应力强度因子.

K_{IC} : 材料的断裂韧性.

LAS: $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系微晶玻璃.

Lanside: 见 DIMOX 条.

LPS: 制取粉末材料的液相烧结工艺, Liquid Phase Sintering.

MDCS: 甲基二氯硅烷, CH_3SiHCl_2 .

MTCS: 甲基三氯硅烷, CH_3SiCl_3 .

Nicalon: 一种用先驱体法制得的碳化硅纤维, 日本碳公司生产.

NTA: 氮三乙酸.

NTC: 负温度系数热敏电阻材料, Negative Temperature Coefficient.

PAN: 聚丙烯腈, C_3H_3N , Polyacrylonitrile.

PCS: 聚碳硅烷, Polycarbosilane

PIP: 制取陶瓷基复合材料的聚合物浸渍 - 热解工艺, Polymer Infiltration and Pyrolysis.

PIS: 常压烧结, Pressless Sintering.

PLZT: 锆钛酸铅镧, $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$.

PS: 重烧结, Post - Sintering.

PSZ: 部分稳定化氧化锆, Partially Stabilized Zirconia.

PTC: 正温度系数热敏电阻材料, Positive Temperature Coefficient.

PZT: 锆钛酸铅, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$.

RB, RS: 反应烧结, Reactive Bonding, Reactive Sintering.

S_{BET} : 用低温氮气吸附(BET)法测得的粉末比表面积.

Scherrer 粒径: 一种用 XRD 法测得的粉末粒径, 本质上是晶块尺寸.

Sialon: Si - Al - O - N 系陶瓷, 可译为赛龙.

SHS: 自蔓延高温合成工艺, Self - Propagation High - Temperature Synthesis.

SOFC: 固体氧化物燃料电池, Solid Oxide Fuel Cell.

T_c : 临界温度; 居里点.

τ_c : 复合材料纤维/基体界面剪切强度.

TTZ: 相变韧化二氧化锆, Transformation Toughened Zirconia.

Tyrannon: 一种掺有 Ti, Zr 或 Al 的碳化硅纤维, 美国 Ube 公司生产.

TZP: 四方氧化锆多晶体, Tetragonal Zirconia Polycrystals.

V_f : 材料中相变粒子或纤维体积分数.

WBN: 纤维锌矿晶型氮化硼, Wurtzite BN.

YAG: 钇铝石榴石, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

YBCO: $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导陶瓷.

ZTA: 氧化锆增韧氧化铝, Zirconia Toughening Alumina.

ZTM: 氧化锆增韧莫来石, Zirconia Toughening Mullite.

目 录

第1章 概 述	(1)
1.1 陶瓷——中国对世界文明的伟大贡献	(1)
1.2 从传统陶瓷到特种陶瓷	(4)
1.3 特种陶瓷的特性、用途和发展前景	(6)
主要参考文献	(11)
第2章 特种陶瓷的化学键和晶体结构	(12)
2.1 特种陶瓷的化学键	(12)
2.2 特种陶瓷的典型晶体结构	(15)
2.2.1 球体密堆和布拉菲点阵	(15)
2.2.2 配位多面体和间隙尺寸	(18)
2.2.3 由面心立方点阵构成的典型陶瓷结构	(21)
2.2.4 由密排六方点阵构成的典型陶瓷结构	(25)
2.2.5 其他特种陶瓷晶体结构	(27)
2.3 硅酸盐晶体结构	(29)
2.4 固溶体和间隙相	(34)
2.5 玻璃相	(40)
主要参考文献	(43)
第3章 特种陶瓷的基本制备工艺	(44)
3.1 特种陶瓷的成形方法	(44)
3.1.1 成形前的原料处理	(44)
3.1.2 特种陶瓷的主要成形方法	(47)

3.1.3	粉料成形方法	(47)
3.1.4	浆料成形方法(注浆成形、粉浆浇注成形)	(49)
3.1.5	凝胶注浆	(54)
3.1.6	流延成形	(55)
3.1.7	可塑成形方法	(57)
3.1.8	注射成形方法	(60)
3.2	特种陶瓷烧结	(62)
3.3	热致密化方法	(65)
3.4	自蔓延高温合成	(67)
	主要参考文献	(71)

第4章 纳米陶瓷的特性和纳米陶瓷粉的制备 (72)

4.1	纳米陶瓷的物理效应和纳米陶瓷材料的特性	(72)
4.1.1	纳米材料的物理本质	(72)
4.1.2	纳米材料的性质	(73)
4.1.3	纳米陶瓷粉的制备	(77)
4.2	机械粉碎法	(77)
4.3	固相反应法	(84)
4.3.1	化合或还原——化合法	(84)
4.3.2	制取硼化物的碳化硼法	(85)
4.3.3	自蔓延高温合成法(SHS)	(85)
4.3.4	固相热分解法	(88)
4.4	液相反应沉淀法	(89)
4.4.1	液相反应沉淀法	(89)
4.4.2	液相法制粉的团聚问题	(92)
4.5	溶胶-凝胶(Sol-Gel)法	(95)
4.5.1	醇盐法	(95)
4.5.2	有机配合法	(99)

4.5.3 Pechini 法	(103)
4.6 其他液相法	(103)
4.6.1 水热法	(103)
4.6.2 溶剂蒸发法	(104)
4.6.3 非水系液相反应	(106)
4.7 气相法	(107)
4.7.1 气相合成	(108)
4.7.2 火焰分解法	(116)
4.7.3 气相热分解法	(117)
主要参考文献	(118)
第5章 结构陶瓷	(121)
5.1 结构陶瓷的定义、发展和应用	(121)
5.2 陶瓷的力学性能,强、韧化及其机理	(123)
5.2.1 陶瓷材料的变形特征	(123)
5.2.2 陶瓷的脆性断裂和材料强度的韦伯(Weibull)分布	(129)
5.2.3 陶瓷材料的断裂韧性	(130)
5.2.4 陶瓷的强、韧化及其机理	(132)
5.3 高熔点氧化物陶瓷	(139)
5.3.1 氧化铝陶瓷	(140)
5.3.2 氧化锆结构陶瓷	(150)
5.3.3 熔融石英(SiO_2)陶瓷	(166)
5.3.4 其他氧化物陶瓷	(167)
5.4 高温碳化物陶瓷	(171)
5.4.1 碳化硅陶瓷	(171)
5.4.2 碳化硼陶瓷	(181)
5.4.3 碳化钛陶瓷	(191)
5.5 氮化物耐热陶瓷	(192)

5.5.1	氮化硅陶瓷	(193)
5.5.2	Sialon 陶瓷	(212)
5.5.3	六方氮化硼(HfBN)陶瓷	(215)
5.5.4	立方氮化硼(CBN)和超硬工具材料	(221)
5.5.5	氮化铝陶瓷	(235)
5.6	其他结构陶瓷	(239)
5.6.1	二硼化锆陶瓷	(239)
5.6.2	二硅化钼陶瓷	(240)
5.7	微晶玻璃	(243)
	主要参考文献	(246)
第6章	功能陶瓷	(250)
6.1	绝缘瓷	(250)
6.1.1	粘土系	(251)
6.1.2	滑石系	(256)
6.2	介质瓷	(260)
6.2.1	高频介质瓷	(260)
6.2.2	微波介质瓷	(271)
6.2.3	独石电容器介质瓷	(272)
6.2.4	铁电介质瓷	(274)
6.2.5	反铁电介质瓷	(285)
6.2.6	半导体电容器瓷	(287)
6.3	压电陶瓷	(289)
6.3.1	压电陶瓷的结构与压电原理	(289)
6.3.2	压电陶瓷的性能参数	(292)
6.3.3	压电陶瓷材料	(296)
6.3.4	压电陶瓷的应用	(300)
6.4	热释电陶瓷	(303)

6.5 磁性瓷	(304)
6.5.1 铁氧体的晶体结构	(306)
6.5.2 铁氧体的 一般生产工艺	(309)
6.5.3 软磁铁氧体	(310)
6.5.4 其他铁氧体材料	(318)
6.6 电光性陶瓷	(325)
6.6.1 透明铁电瓷的光电特性	(325)
6.6.2 PLZT 的组成与光折射	(327)
6.6.3 透明铁电瓷的应用	(329)
6.7 导电陶瓷和超导陶瓷	(330)
6.7.1 导电陶瓷	(330)
6.7.2 超导陶瓷	(346)
6.8 其他功能陶瓷	(353)
6.8.1 导热陶瓷	(353)
6.8.2 低热胀系数和抗热震陶瓷	(356)
6.8.3 化学功能陶瓷	(358)
6.8.4 生物功能陶瓷	(368)
主要参考文献	(371)
第7章 半导体敏感陶瓷	(373)
7.1 陶瓷半导体化的物理基础	(375)
7.2 正温度系数热敏陶瓷	(380)
7.2.1 热敏瓷和热敏电阻的分类	(380)
7.2.2 钛酸钡热敏变阻器和阻温特性	(381)
7.2.3 BaTiO ₃ PTC 热敏电阻材料	(385)
7.2.4 BaTiO ₃ 热敏电阻的应用	(391)
7.3 负温度系数热敏电阻陶瓷	(394)
7.3.1 NTC 热敏陶瓷的发展	(394)

7.3.2	NTC 热敏电阻的阻温特性和导电机理	(395)
7.3.3	NTC 热敏半导体陶瓷	(398)
7.3.4	NTC 热敏陶瓷的制造工艺	(409)
7.3.5	NTC 热敏电阻的应用	(411)
7.4	压敏半导体陶瓷	(415)
7.4.1	压敏瓷和 ZnO 的半导体化	(415)
7.4.2	ZnO 压敏瓷的制备和相结构	(419)
7.4.3	ZnO 瓷的压敏机制	(424)
7.4.4	氧化锌压敏电阻的电参数和变阻器	(426)
7.4.5	压敏变阻器的应用	(433)
7.5	气敏半导体陶瓷	(439)
7.5.1	概述及基本原理	(439)
7.5.2	主要气敏半导体陶瓷	(443)
7.5.3	气敏半导体瓷的应用	(451)
7.6	湿敏半导体陶瓷	(452)
7.6.1	湿敏半导体瓷的分类、性能和应用	(452)
7.6.2	湿敏半导体陶瓷的湿敏机制	(455)
7.6.3	主要的湿敏半导体陶瓷	(459)
7.7	光敏半导体陶瓷	(469)
7.7.1	光电导原理及光敏电阻	(469)
7.7.2	光生伏特效应和陶瓷太阳能电池	(475)
	主要参考文献	(478)
第 8 章	陶瓷纤维和纤维强化陶瓷基复合材料	… (480)
8.1	复合材料的发展、定义的分类	(480)
8.1.1	复合材料的发展	(480)
8.1.2	复合材料(Compo-site)的定义	(481)
8.1.3	复合材料的分类	(483)