

“十五”国家重点图书

# 材料科学与工程手册

下 卷

主编 师昌绪 李恒德 周 廉

化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心  
·北 京·

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

材料科学与工程手册(上、下卷)/师昌绪, 李恒德,  
周廉主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 12  
ISBN 7-5025-2156-9

I. 材… II. ①师…②李…③周… III. 材料科学-  
技术手册 IV. TB3-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 093280 号

---

**材料科学与工程手册**

下卷

主编 师昌绪 李恒德 周 廉

责任编辑: 陈志良

责任校对: 陶燕华

封面设计: 于 兵

\*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行  
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 880 毫米×1230 毫米 1/16 印张 85¼ 彩插 1 字数 4024 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-2156-9/TQ · 1063

定价 (上、下卷): 460.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 《材料科学与工程手册》目录

## 上 卷

### 第 1 篇 基础篇

- 1.1 导论
- 1.2 化学元素
- 1.3 材料的物理基础
- 1.4 材料的化学基础
- 1.5 材料的力学基础
- 1.6 材料的物理化学基础
- 1.7 相图
- 1.8 常用数学公式

### 第 2 篇 制备和加工篇

- 2.1 导论
- 2.2 特种冶金技术
- 2.3 粉体制备技术
- 2.4 粉体成型与烧结技术
- 2.5 反应加工技术
- 2.6 凝固技术
- 2.7 纤维制备技术
- 2.8 薄膜制备技术
- 2.9 表面改性和涂层技术
- 2.10 塑性加工技术
- 2.11 高分子合成技术
- 2.12 高分子材料成型与加工技术
- 2.13 焊接与连接技术
- 2.14 化学微组装与生物微组装技术

### 第 3 篇 组织结构篇

- 3.1 导论
- 3.2 晶体学基础
- 3.3 结构与键
- 3.4 准晶
- 3.5 非晶态
- 3.6 晶体缺陷
- 3.7 相、相变与组织演变
- 3.8 表面和界面结构
- 3.9 高分子结构

- 3.10 液晶的结构
- 3.11 组织结构观察和测试技术概述
- 3.12 低倍组织和无损探伤
- 3.13 光学显微术与定量金相方法
- 3.14 扫描电子显微术和微观形貌
- 3.15 多晶 X 射线衍射测定结构
- 3.16 单晶 X 射线衍射测定结构
- 3.17 小角 X 射线散射测定结构
- 3.18 X 射线吸收谱精细结构谱 (XAFS) 测定结构
- 3.19 X 射线形貌术及高分辨 X 射线衍射方法
- 3.20 中子散射方法测定结构
- 3.21 同步辐射 X 射线源在结构测定上的应用
- 3.22 高能电子衍射和透射电子显微术
- 3.23 高分辨电子显微术
- 3.24 扫描隧道显微术
- 3.25 红外吸收光谱法测定结构
- 3.26 激光拉曼散射测定结构
- 3.27 核磁共振测定结构
- 3.28 穆斯堡尔谱测定局域结构
- 3.29 光电子能谱测定结构
- 3.30 低能电子衍射术
- 3.31 反射式高能电子衍射术

### 第 4 篇 性能与测试篇

- 4.1 导论
- 4.2 基本力学性能及测试方法
- 4.3 磁学性能及测试方法
- 4.4 热学性能及测试方法
- 4.5 光学性能及测试方法
- 4.6 声学性能及测试方法
- 4.7 电学性能及测试方法
- 4.8 低维材料的性能与测试技术
- 4.9 材料的环境适应性及试验方法

### 第 5 篇 使用行为篇

- 5.1 导论

- 5.2 断裂
- 5.3 材料的疲劳
- 5.4 高温力学性能
- 5.5 摩擦与磨损
- 5.6 腐蚀与氧化
- 5.7 聚合物老化与降解
- 5.8 极端条件下的行为
- 5.9 辐照条件下材料的行为
- 5.10 失效分析
- 5.11 无损检测
- 5.12 结构金属材料的残余应力

## 第6篇 金属材料篇

- 6.1 导论
- 6.2 铁
- 6.3 铁合金
- 6.4 钢
- 6.5 铝及铝合金
- 6.6 镁及镁合金

- 6.7 铜及铜合金
- 6.8 镍和钴及其合金
- 6.9 铅和锌及其合金
- 6.10 锡、锑、汞及其合金
- 6.11 钛及钛合金
- 6.12 钨及钨合金
- 6.13 钼及钼合金
- 6.14 钽、铌及其合金
- 6.15 锆、铪及其合金
- 6.16 铼、钒及其合金
- 6.17 贵金属
- 6.18 铍、锂及其合金
- 6.19 镓、铟
- 6.20 砷、硒
- 6.21 稀土金属
- 6.22 高温合金
- 6.23 粉末冶金材料
- 6.24 金属功能材料

## 下 卷

## 第7篇 无机非金属材料篇

- 7.1 导论
- 7.2 氧化物陶瓷
- 7.3 氮化物陶瓷
- 7.4 碳化物陶瓷材料
- 7.5 硼化物陶瓷材料
- 7.6 铁电陶瓷
- 7.7 压电陶瓷
- 7.8 半导体及其敏感陶瓷
- 7.9 离子导电陶瓷
- 7.10 电介质陶瓷
- 7.11 磁性材料 (见第11篇第4章)
- 7.12 陶瓷成型工艺
- 7.13 陶瓷烧结工艺
- 7.14 碳素材料
- 7.15 特种水泥和混凝土材料
- 7.16 新型建筑玻璃
- 7.17 无机功能涂层

## 第8篇 高分子材料篇

- 8.1 导论

- 8.2 热塑性树脂和塑料
- 8.3 热固性高分子材料
- 8.4 橡胶和热塑性弹性体
- 8.5 合成纤维
- 8.6 涂料
- 8.7 胶黏剂
- 8.8 功能高分子

## 第9篇 复合材料篇

- 9.1 导论
- 9.2 复合材料增强体
- 9.3 聚合物基复合材料
- 9.4 金属基复合材料
- 9.5 陶瓷(玻璃)基复合材料
- 9.6 碳-碳复合材料
- 9.7 水泥基复合材料
- 9.8 功能复合材料
- 9.9 复合材料界面
- 9.10 复合材料结构设计与分析
- 9.11 复合材料性能测试与质量控制
- 9.12 复合材料失效分析

9.13 特种复合材料

**第10篇 半导体材料篇**

- 10.1 导论
- 10.2 元素半导体材料
- 10.3 化合物半导体材料
- 10.4 固溶体半导体材料
- 10.5 非晶和微晶半导体材料
- 10.6 半导体微结构材料及量子器件
- 10.7 稀磁半导体材料
- 10.8 半导体敏感材料
- 10.9 热电及制冷与温差发电材料
- 10.10 半导体硅基材料
- 10.11 有机半导体材料
- 10.12 半导体材料制备
- 10.13 半导体中的杂质和缺陷
- 10.14 半导体材料性能检测技术

**第11篇 特种功能材料篇**

- 11.1 导论
- 11.2 光学功能材料
- 11.3 介电功能材料
- 11.4 磁性材料
- 11.5 超导材料
- 11.6 核能材料
- 11.7 太阳能电池材料
- 11.8 储氢材料
- 11.9 锂离子电池材料
- 11.10 燃料电池材料
- 11.11 磁流体发电材料

**第12篇 生物医用材料篇**

- 12.1 导论
- 12.2 医用聚合物材料
- 12.3 生物体内可降解吸收材料
- 12.4 医用金属和合金
- 12.5 生物陶瓷
- 12.6 组织工程材料与人工器官——软组织修复与重建
- 12.7 骨组织工程与骨替换材料——骨骼-关节系统的修复与重建
- 12.8 医用智能材料
- 12.9 药物缓释材料
- 12.10 牙科材料
- 12.11 医用介入材料
- 12.12 生物学评价

**第13篇 生态环境材料篇**

- 13.1 导论
- 13.2 材料的环境协调性评价
- 13.3 材料的生态设计
- 13.4 金属类生态环境材料
- 13.5 无机非金属类生态环境材料
- 13.6 有机高分子材料生态设计与再生利用
- 13.7 复合材料
- 13.8 可再生资源高分子材料
- 13.9 环境工程材料

**索引**

## 第 7 篇 无机非金属材料篇

10-102-2

## 编委会、撰稿人和审稿人名单

编委会主任 李龙土

编委会副主任 郭景坤 欧阳世翕

委 员 (按姓氏笔画排序)

李龙土 欧阳世翕 苗赫濯 施鹰 郭景坤 阎培渝 隋同波  
董显林 潘振甦

撰 稿 人 (按姓氏笔画排序)

刘忠伟 杨骏兵 李龙土 何 明 沈万慈 张 君 林元华  
苗赫濯 岳振星 周和平 胡曙光 南策文 荣天君 施 鹰  
陶顺衍 黄正红 黄政仁 阎培渝 董显林 温兆银 谢志鹏  
潘振甦 潘裕柏

审 稿 人 (按姓氏笔画排序)

池文俊 关振铎 李龙土 沈万慈 欧阳世翕 郭景坤

## 目 录

|                                       |      |                                         |      |
|---------------------------------------|------|-----------------------------------------|------|
| 7.1 导论 .....                          | 7-7  | 参考文献 .....                              | 7-42 |
| 参考文献 .....                            | 7-11 | 7.4 碳化物陶瓷材料 .....                       | 7-43 |
| 7.2 氧化物陶瓷 .....                       | 7-12 | 7.4.1 碳化硅陶瓷 .....                       | 7-43 |
| 7.2.1 氧化铝陶瓷 .....                     | 7-12 | 7.4.1.1 碳化硅的化学键、晶体结构和相图 .....           | 7-43 |
| 7.2.1.1 氧化铝结晶结构 .....                 | 7-12 | 7.4.1.2 碳化硅原料的制备 .....                  | 7-44 |
| 7.2.1.2 氧化铝粉体的制造方法 .....              | 7-12 | 7.4.1.3 碳化硅陶瓷的烧结致密化 .....               | 7-46 |
| 7.2.1.3 氧化铝陶瓷的分类 .....                | 7-13 | 7.4.1.4 碳化硅陶瓷的性能 .....                  | 7-47 |
| 7.2.1.4 氧化铝陶瓷的制造工艺 .....              | 7-14 | 7.4.1.5 碳化硅陶瓷材料的应用和发展展望 .....           | 7-48 |
| 7.2.2 氧化锆陶瓷 .....                     | 7-16 | 7.4.2 碳化硼陶瓷 .....                       | 7-49 |
| 7.2.2.1 氧化锆陶瓷的发展历史 .....              | 7-16 | 7.4.2.1 碳化硼的晶体结构和相图 .....               | 7-49 |
| 7.2.2.2 氧化锆的晶体结构 .....                | 7-16 | 7.4.2.2 碳化硼原料的制备 .....                  | 7-50 |
| 7.2.2.3 典型氧化锆增韧陶瓷体系的组成、显微结构和相关系 ..... | 7-17 | 7.4.2.3 碳化硼陶瓷的烧结 .....                  | 7-50 |
| 7.2.2.4 氧化锆陶瓷的制备工艺 .....              | 7-19 | 7.4.2.4 碳化硼陶瓷的性能 .....                  | 7-52 |
| 7.2.2.5 氧化锆陶瓷的增韧机理和力学性能 .....         | 7-20 | 7.4.2.5 碳化硼陶瓷的应用 .....                  | 7-53 |
| 7.2.2.6 氧化锆陶瓷的应用 .....                | 7-21 | 7.4.3 碳化钛陶瓷 .....                       | 7-53 |
| 7.2.3 莫来石陶瓷 .....                     | 7-22 | 7.4.3.1 碳化钛的化学键、晶体结构和相图 .....           | 7-53 |
| 7.2.3.1 莫来石陶瓷的结晶学特性 .....             | 7-22 | 7.4.3.2 碳化钛原料的制备 .....                  | 7-54 |
| 7.2.3.2 莫来石陶瓷的性能 .....                | 7-23 | 7.4.3.3 碳化钛陶瓷的烧结和性能 .....               | 7-54 |
| 7.2.3.3 莫来石的合成 .....                  | 7-23 | 7.4.3.4 碳化钛陶瓷的应用和发展展望 .....             | 7-55 |
| 7.2.3.4 莫来石陶瓷的烧结和显微结构 .....           | 7-24 | 参考文献 .....                              | 7-55 |
| 7.2.3.5 莫来石陶瓷的强化与增韧 .....             | 7-24 | 7.5 硼化物陶瓷材料 .....                       | 7-57 |
| 7.2.3.6 莫来石陶瓷的光学性能 .....              | 7-26 | 7.5.1 硼化钛陶瓷 .....                       | 7-57 |
| 7.2.3.7 莫来石陶瓷的应用 .....                | 7-26 | 7.5.1.1 硼化钛的晶体结构和相图 .....               | 7-57 |
| 7.2.4 ZTA 陶瓷 .....                    | 7-26 | 7.5.1.2 硼化钛的物理化学性质 .....                | 7-57 |
| 7.2.4.1 ZTA 陶瓷材料的制备工艺 .....           | 7-26 | 7.5.1.3 硼化物陶瓷的烧结行为 .....                | 7-59 |
| 7.2.4.2 成型与烧结 .....                   | 7-27 | 7.5.1.4 硼化物陶瓷的制备 .....                  | 7-59 |
| 7.2.4.3 ZTA 陶瓷材料的增韧机制和力学性能 .....      | 7-27 | 7.5.1.5 硼化物陶瓷的应用 .....                  | 7-60 |
| 7.2.4.4 ZTA 陶瓷材料的应用 .....             | 7-28 | 7.5.2 硼化锆陶瓷 .....                       | 7-60 |
| 参考文献 .....                            | 7-28 | 7.5.3 硼化镧陶瓷 .....                       | 7-60 |
| 7.3 氮化物陶瓷 .....                       | 7-30 | 参考文献 .....                              | 7-61 |
| 7.3.1 氮化硅陶瓷 .....                     | 7-30 | 7.6 铁电陶瓷 .....                          | 7-62 |
| 7.3.1.1 晶体结构 .....                    | 7-30 | 7.6.1 铁电体特性及主要分类 .....                  | 7-62 |
| 7.3.1.2 氮化硅粉末的合成 .....                | 7-30 | 7.6.1.1 自发极化与铁电体 .....                  | 7-62 |
| 7.3.1.3 氮化硅陶瓷的制造方法 .....              | 7-30 | 7.6.1.2 铁电体的电畴结构 .....                  | 7-62 |
| 7.3.1.4 氮化硅陶瓷的性能 .....                | 7-31 | 7.6.1.3 电畴的运动与电滞回线 .....                | 7-62 |
| 7.3.1.5 氮化硅陶瓷的应用 .....                | 7-32 | 7.6.1.4 铁电相变与临界现象 .....                 | 7-63 |
| 7.3.1.6 $\beta$ -Sialon 陶瓷 .....      | 7-33 | 7.6.1.5 铁电体的分类 .....                    | 7-63 |
| 7.3.1.7 $\alpha$ -Sialon 陶瓷 .....     | 7-33 | 7.6.2 钛酸钡陶瓷 .....                       | 7-63 |
| 7.3.1.8 长柱状 $\alpha$ -Sialon 陶瓷 ..... | 7-34 | 7.6.2.1 钛酸钡的晶体结构和自发极化 .....             | 7-63 |
| 7.3.2 氮化铝陶瓷 .....                     | 7-35 | 7.6.2.2 钛酸钡的电畴结构和极化反转 .....             | 7-65 |
| 7.3.2.1 氮化铝陶瓷的物理化学性质 .....            | 7-35 | 7.6.2.3 钛酸钡陶瓷的性能及应用 .....               | 7-65 |
| 7.3.2.2 氮化铝的热导率 .....                 | 7-36 | 7.6.3 含铋层状铁电陶瓷 .....                    | 7-67 |
| 7.3.2.3 氮化铝粉体制备 .....                 | 7-37 | 7.6.4 钨青铜结构铁电陶瓷 .....                   | 7-68 |
| 7.3.2.4 氮化铝陶瓷的烧结 .....                | 7-38 | 7.6.4.1 钨青铜铁电体晶体结构特点 .....              | 7-68 |
| 7.3.2.5 氮化铝陶瓷的应用 .....                | 7-40 | 7.6.4.2 钨青铜结构铁电陶瓷 .....                 | 7-69 |
| 7.3.3 氮化硼陶瓷 .....                     | 7-40 | 7.6.5 焦绿石结构铁电陶瓷 .....                   | 7-69 |
| 7.3.3.1 氮化硼的晶体结构 .....                | 7-40 | 7.6.6 铌酸锂结构铁电陶瓷 .....                   | 7-70 |
| 7.3.3.2 氮化硼原料的合成 .....                | 7-41 | 7.6.7 反铁电陶瓷 .....                       | 7-70 |
| 7.3.3.3 氮化硼陶瓷的制造 .....                | 7-41 | 7.6.7.1 反铁电体的物理特性及应用 .....              | 7-70 |
| 7.3.3.4 氮化硼陶瓷的性能 .....                | 7-41 | 7.6.7.2 $\text{PbZrO}_3$ 反铁电陶瓷的性能 ..... | 7-71 |
| 7.3.3.5 氮化硼陶瓷的用途 .....                | 7-41 | 7.6.8 弛豫铁电陶瓷 .....                      | 7-72 |

|                                                                                                                         |       |                                              |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------|-------|
| 7.6.8.1 弛豫铁电现象与弛豫铁电体 .....                                                                                              | 7-72  | 7.8.3.3 湿敏陶瓷的性能 .....                        | 7-102 |
| 7.6.8.2 弛豫铁电体的物理性能 .....                                                                                                | 7-72  | 7.8.3.4 湿敏陶瓷的检测 .....                        | 7-104 |
| 7.6.8.3 复合钙钛矿结构的稳定性 .....                                                                                               | 7-73  | 7.8.3.5 湿敏陶瓷的应用 .....                        | 7-104 |
| 7.6.9 铁电陶瓷的应用 .....                                                                                                     | 7-73  | 7.8.4 气敏电阻陶瓷 .....                           | 7-104 |
| 7.6.9.1 高介电容器 .....                                                                                                     | 7-74  | 7.8.4.1 典型的半导体式气敏陶瓷 .....                    | 7-104 |
| 7.6.9.2 铁电存储器 .....                                                                                                     | 7-74  | 7.8.4.2 半导体式气敏陶瓷元件的应用 .....                  | 7-106 |
| 7.6.9.3 压电器件 .....                                                                                                      | 7-74  | 7.8.4.3 接触燃烧式可燃气体气敏陶瓷 .....                  | 7-106 |
| 7.6.9.4 电光器件 .....                                                                                                      | 7-74  | 7.8.4.4 氧敏传感器陶瓷 .....                        | 7-106 |
| 7.6.9.5 PTC热敏电阻器 .....                                                                                                  | 7-75  | 7.8.4.5 硫化物系传感器陶瓷 .....                      | 7-107 |
| 参考文献 .....                                                                                                              | 7-75  | 7.8.5 力敏陶瓷 .....                             | 7-108 |
| 7.7 压电陶瓷 .....                                                                                                          | 7-76  | 7.8.5.1 压电式力传感器的性能指标与<br>力敏陶瓷材料的性能 .....     | 7-108 |
| 7.7.1 压电体及压电效应 .....                                                                                                    | 7-76  | 7.8.5.2 力敏陶瓷的工作原理 .....                      | 7-109 |
| 7.7.1.1 压电体的正、逆压电效应 .....                                                                                               | 7-76  | 7.8.5.3 力敏陶瓷的应用 .....                        | 7-109 |
| 7.7.1.2 压电效应方程 .....                                                                                                    | 7-77  | 7.8.6 光敏陶瓷 .....                             | 7-111 |
| 7.7.1.3 压电参数 .....                                                                                                      | 7-77  | 7.8.6.1 光敏电阻的主要参数 .....                      | 7-111 |
| 7.7.1.4 压电材料分类 .....                                                                                                    | 7-78  | 7.8.6.2 光敏电阻的工作原理 .....                      | 7-112 |
| 7.7.2 钛酸铅压电陶瓷 .....                                                                                                     | 7-78  | 7.8.6.3 光敏电阻器的应用 .....                       | 7-113 |
| 7.7.2.1 钛酸铅晶体结构 .....                                                                                                   | 7-78  | 7.8.7 半导体晶界层电容器陶瓷 .....                      | 7-113 |
| 7.7.2.2 钛酸铅陶瓷压电性能 .....                                                                                                 | 7-79  | 7.8.7.1 半导体晶界层电容器陶瓷制备<br>工艺要点 .....          | 7-114 |
| 7.7.2.3 改性剂对钛酸铅压电性能的影响 .....                                                                                            | 7-79  | 7.8.7.2 半导体晶界层电容器的性能<br>与用途 .....            | 7-115 |
| 7.7.3 锆钛酸铅压电陶瓷 .....                                                                                                    | 7-80  | 7.9 离子导电陶瓷 .....                             | 7-116 |
| 7.7.3.1 锆钛酸铅固溶体相图及性能 .....                                                                                              | 7-80  | 7.9.1 ZrO <sub>2</sub> 导电陶瓷 .....            | 7-116 |
| 7.7.3.2 添加改性剂对锆钛酸铅压电性能<br>的影响 .....                                                                                     | 7-81  | 7.9.1.1 ZrO <sub>2</sub> 的晶体结构及其离子导电性 .....  | 7-116 |
| 7.7.4 三元系压电陶瓷 .....                                                                                                     | 7-82  | 7.9.1.2 ZrO <sub>2</sub> 粉体的制备技术 .....       | 7-116 |
| 7.7.4.1 PbTiO <sub>3</sub> -PbZrO <sub>3</sub> -Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub><br>三元系压电陶瓷 ..... | 7-82  | 7.9.1.3 ZrO <sub>2</sub> 陶瓷的烧结 .....         | 7-117 |
| 7.7.4.2 PbTiO <sub>3</sub> -PbZrO <sub>3</sub> -Pb(Y <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub><br>三元系压电陶瓷 .....  | 7-82  | 7.9.1.4 ZrO <sub>2</sub> 陶瓷膜 .....           | 7-117 |
| 7.7.5 压电复合材料 .....                                                                                                      | 7-83  | 7.9.1.5 ZrO <sub>2</sub> 导电陶瓷的应用 .....       | 7-118 |
| 7.7.5.1 压电复合材料的连接方式 .....                                                                                               | 7-83  | 7.9.2 β-氧化铝导电陶瓷 .....                        | 7-119 |
| 7.7.5.2 0-3 型压电复合材料 .....                                                                                               | 7-83  | 7.9.2.1 β-氧化铝的结构特征 .....                     | 7-119 |
| 7.7.5.3 1-3 型压电复合材料 .....                                                                                               | 7-84  | 7.9.2.2 β-氧化铝的离子传导特性及其他<br>基本性能 .....        | 7-119 |
| 7.7.5.4 3-0 型压电复合材料 .....                                                                                               | 7-84  | 7.9.2.3 β-氧化铝的离子交换特性 .....                   | 7-120 |
| 7.7.5.5 3-1 型压电复合材料 .....                                                                                               | 7-85  | 7.9.2.4 β-氧化铝粉体的制备 .....                     | 7-120 |
| 7.7.5.6 3-3 型压电复合材料 .....                                                                                               | 7-85  | 7.9.2.5 β-氧化铝的成型 .....                       | 7-121 |
| 7.7.5.7 影响压电复合材料的因素 .....                                                                                               | 7-85  | 7.9.2.6 β-氧化铝的烧成 .....                       | 7-121 |
| 7.7.6 压电陶瓷的应用 .....                                                                                                     | 7-86  | 7.9.2.7 β-氧化铝的应用 .....                       | 7-121 |
| 7.7.6.1 压电驱动器 .....                                                                                                     | 7-86  | 7.9.3 其他导电陶瓷 .....                           | 7-121 |
| 7.7.6.2 压电传感器 .....                                                                                                     | 7-86  | 7.9.3.1 CeO <sub>2</sub> 导电陶瓷 .....          | 7-121 |
| 7.7.6.3 压电换能器 .....                                                                                                     | 7-87  | 7.9.3.2 Nasicon 类导电陶瓷 .....                  | 7-122 |
| 7.7.6.4 压电变压器 .....                                                                                                     | 7-87  | 参考文献 .....                                   | 7-123 |
| 7.7.6.5 声表面波压电滤波器 .....                                                                                                 | 7-88  | 7.10 电介质陶瓷 .....                             | 7-124 |
| 7.7.6.6 声表面波压电振荡器 .....                                                                                                 | 7-88  | 7.10.1 微波介质陶瓷 .....                          | 7-124 |
| 7.7.6.7 压电陶瓷蜂鸣器 .....                                                                                                   | 7-88  | 7.10.1.1 微波介质陶瓷材料的研究进展 .....                 | 7-124 |
| 7.7.6.8 其他方面的应用 .....                                                                                                   | 7-88  | 7.10.1.2 微波介质陶瓷材料的性能及影<br>响因素 .....          | 7-124 |
| 参考文献 .....                                                                                                              | 7-89  | 7.10.1.3 微波介电陶瓷材料体系 .....                    | 7-124 |
| 7.8 半导体及其敏感陶瓷 .....                                                                                                     | 7-90  | 7.10.1.4 液相反应合成粉体 .....                      | 7-126 |
| 7.8.1 热敏电阻陶瓷 .....                                                                                                      | 7-90  | 7.10.1.5 介质谐振器 .....                         | 7-126 |
| 7.8.1.1 热敏电阻陶瓷的分类及命名 .....                                                                                              | 7-90  | 7.10.1.6 微波集成电路基片 .....                      | 7-127 |
| 7.8.1.2 热敏电阻瓷的基本特性 .....                                                                                                | 7-90  | 7.10.1.7 衰减材料(衰减瓷) .....                     | 7-127 |
| 7.8.1.3 陶瓷热敏电阻材料 .....                                                                                                  | 7-91  | 7.10.2 高频电容器陶瓷材料 .....                       | 7-128 |
| 7.8.1.4 热敏电阻的应用 .....                                                                                                   | 7-94  | 7.10.2.1 金红石高频电容器陶瓷 .....                    | 7-128 |
| 7.8.2 压敏陶瓷 .....                                                                                                        | 7-94  | 7.10.2.2 钛酸钙系高频电容器陶瓷 .....                   | 7-128 |
| 7.8.2.1 压敏电阻陶瓷的基本特性 .....                                                                                               | 7-94  | 7.10.2.3 CaTiSiO <sub>5</sub> 系高频电容器陶瓷 ..... | 7-128 |
| 7.8.2.2 压敏陶瓷简介 .....                                                                                                    | 7-96  | 7.10.3 高压陶瓷电容器 .....                         | 7-129 |
| 7.8.3 湿敏陶瓷 .....                                                                                                        | 7-101 | 7.10.3.1 概述 .....                            | 7-129 |
| 7.8.3.1 概述 .....                                                                                                        | 7-101 |                                              |       |
| 7.8.3.2 湿敏陶瓷的制造工艺 .....                                                                                                 | 7-102 |                                              |       |

|                                      |       |                                      |       |
|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| 7.10.3.2 高压陶瓷电容器的制造工艺 .....          | 7-129 | 参考文献 .....                           | 7-153 |
| 参考文献 .....                           | 7-130 | <b>7.14 碳素材料</b> .....               | 7-154 |
| <b>7.11 磁性材料</b> (见第11篇第4章) .....    | 7-131 | 7.14.1 碳的结晶结构及天然碳材料 .....            | 7-154 |
| <b>7.12 陶瓷成型工艺</b> .....             | 7-132 | 7.14.1.1 碳的键合特性及晶体结构 .....           | 7-154 |
| 7.12.1 胶态成型 .....                    | 7-132 | 7.14.1.2 碳相图 .....                   | 7-156 |
| 7.12.1.1 凝胶注模成型 .....                | 7-132 | 7.14.1.3 天然碳材料 .....                 | 7-156 |
| 7.12.1.2 直接凝固注模成型 .....              | 7-133 | 7.14.2 人工碳材料 .....                   | 7-156 |
| 7.12.2 注射成型 .....                    | 7-134 | 7.14.2.1 传统碳材料与新型碳材料 .....           | 7-157 |
| 7.12.2.1 注射成型工艺简介 .....              | 7-134 | 7.14.2.2 碳化工艺原理 .....                | 7-157 |
| 7.12.2.2 有机载体与陶瓷注射成型流<br>变学 .....    | 7-135 | 7.14.2.3 石墨化 .....                   | 7-159 |
| 7.12.2.3 有机载体及其发展 .....              | 7-136 | 7.14.2.4 基于石墨层间化合物反应的人工<br>碳材料 ..... | 7-159 |
| 7.12.2.4 注射成型工艺参数与制品品质 .....         | 7-136 | 7.14.2.5 碳材料的性质 .....                | 7-161 |
| 7.12.2.5 陶瓷注射成型的脱脂过程<br>及方法 .....    | 7-137 | 7.14.3 碳石墨材料应用分类 .....               | 7-162 |
| 7.12.3 流延成型 .....                    | 7-137 | 7.14.3.1 冶金用碳石墨材料 .....              | 7-162 |
| 7.12.3.1 流延成型技术的发展过程 .....           | 7-137 | 7.14.3.2 电工用碳石墨材料 .....              | 7-163 |
| 7.12.3.2 流延成型工艺及组成配方 .....           | 7-138 | 7.14.3.3 化工用碳石墨材料 .....              | 7-164 |
| 7.12.3.3 陶瓷流延成型机 .....               | 7-138 | 7.14.3.4 电池用碳石墨材料 .....              | 7-165 |
| 7.12.3.4 陶瓷有机流延与水基流延成型<br>工艺比较 ..... | 7-139 | 7.14.3.5 机械用碳石墨材料 .....              | 7-166 |
| 7.12.4 无模成型 .....                    | 7-140 | 7.14.3.6 核能用碳石墨材料 .....              | 7-167 |
| 7.12.4.1 陶瓷无模成型概念及特点 .....           | 7-140 | 7.14.3.7 航空航天用碳石墨材料 .....            | 7-167 |
| 7.12.4.2 陶瓷无模成型技术主要类型 .....          | 7-140 | 7.14.3.8 环保用碳石墨材料 .....              | 7-168 |
| 7.12.4.3 固体无模成型技术面临的问题 .....         | 7-141 | 7.14.3.9 生物医学工程用碳石墨材料 .....          | 7-169 |
| 7.12.5 激光选区成型 .....                  | 7-141 | 7.14.4 碳纤维及其复合材料 .....               | 7-169 |
| 7.12.6 热压铸成型 .....                   | 7-142 | 7.14.4.1 碳纤维 .....                   | 7-170 |
| 7.12.6.1 热压铸成型工作原理 .....             | 7-142 | 7.14.4.2 碳纤维复合材料 .....               | 7-171 |
| 7.12.6.2 热压铸浆料配制与性能要求 .....          | 7-142 | 7.14.5 金刚石薄膜 .....                   | 7-173 |
| 7.12.6.3 热压铸工艺控制 .....               | 7-142 | 7.14.5.1 低压气相合成金刚石薄膜的<br>方法 .....    | 7-174 |
| 7.12.6.4 热压铸坯体排蜡 .....               | 7-142 | 7.14.5.2 金刚石薄膜的应用 .....              | 7-174 |
| 7.12.6.5 热压铸成型的优缺点 .....             | 7-143 | 7.14.5.3 类金刚石薄膜 .....                | 7-175 |
| 7.12.6.6 热压铸成型坯体缺陷及原因 .....          | 7-143 | 7.14.6 新兴的碳材料 .....                  | 7-175 |
| 7.12.7 等静压成型 .....                   | 7-143 | 7.14.6.1 富勒烯—— $C_{60}$ .....        | 7-175 |
| 7.12.7.1 等静压成型原理 .....               | 7-143 | 7.14.6.2 纳米碳管 .....                  | 7-175 |
| 7.12.7.2 等静压成型特点 .....               | 7-143 | 参考文献 .....                           | 7-176 |
| 7.12.7.3 冷等静压成型技术的应用 .....           | 7-143 | <b>7.15 特种水泥和混凝土材料</b> .....         | 7-177 |
| 参考文献 .....                           | 7-144 | 7.15.1 特种水泥 .....                    | 7-177 |
| <b>7.13 陶瓷烧结工艺</b> .....             | 7-145 | 7.15.1.1 快硬高强水泥系列 .....              | 7-177 |
| 7.13.1 烧结的含义 .....                   | 7-145 | 7.15.1.2 膨胀水泥系列 .....                | 7-187 |
| 7.13.2 烧结理论的发展 .....                 | 7-145 | 7.15.1.3 自应力水泥系列 .....               | 7-189 |
| 7.13.3 传统烧结的三个阶段 .....               | 7-146 | 7.15.1.4 水工水泥系列 .....                | 7-191 |
| 7.13.3.1 烧结初期 .....                  | 7-146 | 7.15.1.5 油井水泥 .....                  | 7-194 |
| 7.13.3.2 烧结中期 .....                  | 7-146 | 7.15.1.6 装饰水泥 .....                  | 7-197 |
| 7.13.3.3 烧结后期 .....                  | 7-147 | 7.15.1.7 耐高温水泥及胶凝材料系列 .....          | 7-198 |
| 7.13.4 热压烧结 .....                    | 7-147 | 7.15.1.8 其他特种水泥 .....                | 7-200 |
| 7.13.5 无压烧结 .....                    | 7-148 | 7.15.2 纤维增强混凝土 .....                 | 7-207 |
| 7.13.6 热等静压 .....                    | 7-148 | 7.15.2.1 纤维增强混凝土组成材料与性能<br>要求 .....  | 7-207 |
| 7.13.6.1 包套热等静压技术 .....              | 7-148 | 7.15.2.2 纤维对新拌混凝土性能的影响 .....         | 7-208 |
| 7.13.6.2 无包套热等静压技术 .....             | 7-149 | 7.15.2.3 纤维对硬化混凝土性能的影响 .....         | 7-209 |
| 7.13.7 气氛压力烧结 .....                  | 7-149 | 7.15.2.4 纤维增强混凝土的工程应用 .....          | 7-211 |
| 7.13.8 反应烧结 .....                    | 7-150 | 7.15.3 聚合物混凝土 .....                  | 7-211 |
| 7.13.8.1 普通反应烧结 .....                | 7-150 | 7.15.3.1 聚合物水泥混凝土 .....              | 7-211 |
| 7.13.8.2 自蔓延高温合成技术 .....             | 7-150 | 7.15.3.2 聚合物混凝土(树脂混凝土) .....         | 7-212 |
| 7.13.9 放电等离子体烧结 .....                | 7-151 | 7.15.3.3 聚合物浸渍混凝土 .....              | 7-214 |
| 7.13.10 微波烧结 .....                   | 7-151 | 7.15.4 活性粉末混凝土 .....                 | 7-215 |
| 7.13.11 爆炸烧结 .....                   | 7-152 | 7.15.4.1 RPC的基本原理 .....              | 7-215 |
| 7.13.12 激光烧结 .....                   | 7-152 | 7.15.4.2 RPC的超高力学性能 .....            | 7-216 |
| 7.13.13 影响陶瓷烧结的几个因素 .....            | 7-153 | 7.15.4.3 RPC的工程应用前景 .....            | 7-216 |

|                               |       |                                   |       |
|-------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|
| 7.15.5 高性能混凝土 .....           | 7-217 | 7.16.30 微晶玻璃装饰板 .....             | 7-228 |
| 7.15.5.1 高性能混凝土的定义 .....      | 7-217 | 7.16.31 防火玻璃 .....                | 7-228 |
| 7.15.5.2 大掺量矿物掺合料高性能混凝土 ..... | 7-218 | 7.16.32 丝网印刷玻璃 .....              | 7-228 |
| 7.15.5.3 高性能混凝土的制备技术 .....    | 7-219 | 7.16.33 防X射线玻璃 .....              | 7-228 |
| 7.15.5.4 我国高性能混凝土的发展 .....    | 7-221 | 7.16.34 地板玻璃 .....                | 7-229 |
| 参考文献 .....                    | 7-221 | 7.16.35 彩绘玻璃 .....                | 7-229 |
| <b>7.16 新型建筑玻璃</b> .....      | 7-222 | 7.16.36 玻璃镜 .....                 | 7-229 |
| 7.16.1 减反射玻璃 .....            | 7-222 | 参考文献 .....                        | 7-229 |
| 7.16.2 光致变色玻璃 .....           | 7-222 | <b>7.17 无机功能涂层</b> .....          | 7-230 |
| 7.16.3 电致变色玻璃 .....           | 7-222 | 7.17.1 高温涂层 .....                 | 7-230 |
| 7.16.4 压花玻璃 .....             | 7-222 | 7.17.1.1 高温涂层体系 .....             | 7-230 |
| 7.16.5 浮法玻璃 .....             | 7-222 | 7.17.1.2 新型高温抗氧化涂层的发展 .....       | 7-230 |
| 7.16.6 磨砂玻璃 .....             | 7-222 | 7.17.1.3 热障涂层 .....               | 7-231 |
| 7.16.7 防弹玻璃 .....             | 7-223 | 7.17.2 热控涂层 .....                 | 7-234 |
| 7.16.8 电磁屏蔽玻璃 .....           | 7-223 | 7.17.2.1 物体的辐射与吸收 .....           | 7-234 |
| 7.16.9 肋板玻璃 .....             | 7-223 | 7.17.2.2 航天器空间环境的热平衡及热控涂层分类 ..... | 7-234 |
| 7.16.10 吸热玻璃 .....            | 7-223 | 7.17.2.3 热控涂层的空间环境 .....          | 7-236 |
| 7.16.11 热反射镀膜玻璃 .....         | 7-224 | 7.17.3 耐磨涂层 .....                 | 7-236 |
| 7.16.12 低辐射玻璃 .....           | 7-224 | 7.17.3.1 金属电沉积 .....              | 7-236 |
| 7.16.13 中空玻璃 .....            | 7-224 | 7.17.3.2 热喷涂及堆焊 .....             | 7-237 |
| 7.16.14 镭射玻璃 .....            | 7-225 | 7.17.3.3 激光表面涂覆 .....             | 7-238 |
| 7.16.15 泡沫玻璃 .....            | 7-225 | 7.17.3.4 气相沉积 .....               | 7-238 |
| 7.16.16 乳白玻璃 .....            | 7-225 | 7.17.4 耐酸耐碱搪瓷 .....               | 7-238 |
| 7.16.17 冰花玻璃 .....            | 7-225 | 7.17.4.1 瓷层结构与耐酸性能的关系 .....       | 7-238 |
| 7.16.18 釉面玻璃 .....            | 7-225 | 7.17.4.2 几种耐酸耐碱优质搪瓷 .....         | 7-239 |
| 7.16.19 锦玻璃 .....             | 7-225 | 7.17.5 红外辐射涂层 .....               | 7-240 |
| 7.16.20 钢化玻璃 .....            | 7-226 | 7.17.5.1 红外辐射材料的组成与应用 .....       | 7-240 |
| 7.16.21 半钢化玻璃 .....           | 7-226 | 7.17.5.2 影响涂层红外发射率的因素 .....       | 7-241 |
| 7.16.22 夹层玻璃 .....            | 7-226 | 7.17.6 光谱选择性吸收涂层 .....            | 7-241 |
| 7.16.23 热弯玻璃 .....            | 7-227 | 7.17.6.1 形成光谱选择性吸收涂层的物理机制 .....   | 7-241 |
| 7.16.24 贴膜玻璃 .....            | 7-227 | 7.17.6.2 光谱选择性吸收涂层的制备 .....       | 7-243 |
| 7.16.25 夹丝玻璃 .....            | 7-227 | 7.17.7 生物涂层 .....                 | 7-243 |
| 7.16.26 波形玻璃 .....            | 7-227 | 7.17.7.1 生物涂层的制备方法 .....          | 7-243 |
| 7.16.27 波形夹丝玻璃 .....          | 7-228 | 7.17.7.2 生物涂层的种类、性能和应用 .....      | 7-243 |
| 7.16.28 槽形玻璃 .....            | 7-228 | 参考文献 .....                        | 7-244 |
| 7.16.29 空心玻璃砖 .....           | 7-228 |                                   |       |

## 7.1 导 论

材料被誉为人类社会进步的里程碑。人们把材料、信息、能源和生命科学称为当代文明的主要支柱。按基本组分和显微结构特征,材料可以分为无机非金属材料、有机高分子材料、金属材料 and 复合材料四大类。与金属材料和有机高分子材料相比,无机非金属材料(inorganic nonmetallic materials)具有如下特点。

- ① 化学组成上为无机化合物或者非金属元素单质,包括传统的氧化物、硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、非氧化物以及碳材料。
- ② 形态结构上包括多晶、单晶、玻璃态、薄膜、纤维等。
- ③ 复杂的晶体结构,单个晶格可能包含多种元素的原子,晶格缺陷种类多。
- ④ 原子间结合力主要为离子键、共价键或者离子-共价混合键。这些化学键具有高的键能和键强、大的极性。
- ⑤ 制备上普遍要求高纯度、高细度原料,并在化学组成、添加物的数量和分布、晶体结构和材料微观结构上能精确控制。
- ⑥ 性能多样,具有高熔点、高强度、耐磨损、高硬度、耐腐蚀及抗氧化,宽广的导电性能、导热性、透光性、良好的铁电性、铁磁性和压电性等特殊性能;但大多数材料拉伸强度低,韧性差,脆性大。
- ⑦ 应用极其广泛。几乎在所有的领域都有无机非金属材料的应用。尤其新型无机非金属材料更是现代技术的发展基础,在电子信息技术、激光技术、光纤技术、光电子技术、传感技术、超导技术以及空间技术的发展中占有十分重要的地位。

无机非金属材料的使用有着悠久的历史。早在远古旧石器时代人们就使用经过简单加工的石器作为工具;到新石器时期已经出现粗陶器;商代出现了原始瓷器和上釉的彩陶;青铜器时代的金属冶炼中已经开始应用黏土质和硅质材料作为耐火材料;距今五六千年的古埃及就有了玻璃饰品,当时的建筑中就开始大量使用石灰和石膏等气硬性胶凝材料;公元初期水硬性的石灰和火山灰胶凝材料也开始被应用到建筑工业中。这些传统的材料经过不同历史时期在各个国家地区的不断发展,已经达到相当高的水平,形成了包括陶瓷、瓷器、砖瓦、玻璃、搪瓷、胶凝材料(包括水泥、石灰、石膏等)、混凝土、耐火材料和天然矿物材料等种类繁多的材料体系,由于其化学组成均为硅酸盐类,也称硅酸盐材料。

20世纪40年代以后(第二次世界大战后期),无机非金属材料的发展进入了一个新的阶段。在原料纯化、工艺进步、材料理论的发展、显微分析技术的提高、性能研究的深入、无损评估技术的成就以及相邻学科的推动等因素的作用下,传统无机非金属材料的成分、结构、性能和应用得到了空前的延伸。人们发展了包括氧化物陶瓷、非氧化物陶瓷、复合陶瓷、微晶玻璃、光纤玻璃、特种水泥、纤维增强混凝土等新型材料,特别是具有电、磁、声、光、热、力等信息的存储、转换功能的新型无机功能材料,正在日益广泛地被应用在现代高技术领域,如微电子、航天、能源、计算机、激光、通信、光电子、传感、红外、生物医学和环境保护等领域。

20世纪90年代以来,无机非金属材料的研究与应用进入了一个更新的发展阶段。纳米材料与技术的发展,引起了无机非金属材料从原料合成、制备工艺、材料科学、性能表征以及材料应用的革命性进步。复合技术、材料设计等相关理论与技术的进步,大大扩充了新型无机非金属材料发展与创造的空间。基于材料学、物理、化学、电子、冶金等基础学科的新型无机非金属材料呈现空前活跃的发展前景,在近代高新技术领域发挥日益重要的作用。

无机非金属材料种类繁多、性能各异。从传统的硅酸盐材料到新型的无机非金属材料,众多门类的无机非金属材料已经渗透到人类生活、生产的各个领域。对无机非金属材料需要从多个角度进行分类。

按照材料的成分特点,无机非金属材料可以分为单质和化合物两大类。按照材料的结构特征来分,无机非金属材料可以分为单晶、多晶、玻璃、无定形材料、复合材料等。按照材料的形态来分,无机非金属材料可以分为体相材料、薄膜材料、纤维、粉体等。按照性能特征和使用效能来分,无机非金属材料又分为结构材料和功能材料两大类。如果按照合成制备工艺来分,无机非金属材料又可以分为烧结成材、湿法合成材料、涂镀材料、水硬材料等。

表7.1-1对传统的无机非金属材料 and 新型无机非金属材料按照基本的成分特点和结构特征进行了分类,可以看出,任何一个类别都包含非常丰富的材料种类,拥有十分广泛的应用范围。尤其是新型无机非金属材料,不仅性能多样,而且材料的成分更加精细、结构更加复杂、加工制备工艺所涉及的学科领域更加宽广。本篇内容主要包括结构陶瓷、功能陶瓷、陶瓷工艺以及碳素材料、特种水泥、混凝土,新型建筑玻璃、无机功能涂层等近代若干重要的新型无机非金属材料及制备技术。

表 7.1-1 无机非金属材料的主要分类

| 种类        | 材料类别     | 成分、结构特点                    | 应用领域                                             |
|-----------|----------|----------------------------|--------------------------------------------------|
| 传统无机非金属材料 | 普通陶瓷     | 硅酸盐基、多相、多晶                 | 日用陶瓷、建筑陶瓷、化工陶瓷等                                  |
|           | 玻璃       | 以硅氧四面体空间网架为主体,疏松无序结构,非晶态   | 建筑玻璃、日用轻工玻璃、仪器玻璃、光学玻璃、电真空玻璃等                     |
|           | 胶凝材料     | 经煅烧的硅酸盐类矿物粉体,可以水化硬化成人工石材   | 石灰、水泥、石膏、水玻璃等建筑用材                                |
|           | 耐火材料     | 人工矿物的组成体,高温下体积、强度稳定,抗腐蚀能力强 | 冶金高炉、陶瓷窑炉、高温容器、近代高科技工业(火箭、热核反应堆)等                |
|           | 天然矿物材料   | 由自然地质作用形成、矿物集合体构成的岩石材料     | 建筑材料、艺术装饰、生活用具、化工、轻工设备、机械精密仪器等                   |
|           | 混凝土      | 由胶凝材料、颗粒状集料及外加剂加水硬化而成,堆聚结构 | 建筑结构、防水、耐酸、耐火、防辐射、喷射装饰、道路建设等工程应用                 |
| 新型无机非金属材料 | 先进陶瓷     | 氧化物、非氧化物、成分精确控制,具有优异特性     | 分结构陶瓷和功能陶瓷,高温、机械、化工、电子、通讯、计算机、宇航、医学工程等近代高新科学技术领域 |
|           | 先进玻璃     | 微晶、结构多样、性能独特               | 微晶玻璃、光导纤维、激光玻璃、半导体玻璃、超声延迟线玻璃、非线性光学玻璃、生物玻璃        |
|           | 人工晶体     | 人工合成、单晶                    | 激光技术、光电子技术、电子技术、高能技术及医疗技术等高新技术应用                 |
|           | 碳素材料     | 主要成分为碳,晶态或无定型              | 电极材料、高温结构材料、原子能工业减速剂                             |
|           | 特种水泥、混凝土 | 硅酸盐、铝酸盐、氟铝酸盐等              | 水利工程、大坝工程、油气井固井工程、耐高温工程、抗腐蚀工程、装饰工程、军事工程等         |
|           | 无机涂层     | 附于底材表面,具有特定功能              | 耐热抗氧化涂层、温控涂层、热处理保护层、光热转换涂层、具有特定机电功能的涂层等          |

先进陶瓷 (advanced ceramics) 也称为精细陶瓷、新型陶瓷、高技术陶瓷等, 相对于传统陶瓷材料来讲, 先进陶瓷材料有如下几方面特点:

① 在原料上, 从传统陶瓷以天然矿物原料为主体发展到用高纯的合成化合物;

② 工艺上, 新的合成、制备工艺迅速发展, 如成型工艺上出现的等静压成型、热压注成型、注射成型、离心注浆成型、流延成型等, 烧成上出现的热压烧结、热等静压烧结、微波烧结、等离子烧结、自蔓延烧结等;

③ 材料科学理论上的发展, 为陶瓷工艺提供了强大的指导, 显微结构分析、成分分析、性能测试、可靠性评估技术以及相关学科、相关技术的发展, 使陶瓷材料的性能、可靠性、应用范围都大大提高。

先进陶瓷按其使用性能可分为结构陶瓷和功能陶瓷, 结构陶瓷具有良好的机械性能、热性能和化学耐腐蚀性能等; 功能陶瓷具有电、热、声、光、辐射等特性, 并且这些特性之间能够相互转换。

结构陶瓷 (structural ceramics) 具有耐高温、耐磨、耐腐蚀、耐冲刷、抗氧化等一系列性能, 可以承受金属材料和高分子材料难以胜任的严酷工作环境, 因而不仅是某些新兴产业和传统工业改造的关键性支撑材料, 而且是新兴产业和某些高新技术产业发展的先导材料, 在能源、航空航天、机械、汽车、冶金和化工等方面具有重要的应用前景。结构陶瓷大致分为氧化物系和非氧化物系两类, 典型的结构陶瓷成分分类见表 7.1-2。

表 7.1-2 典型的结构陶瓷的成分类别

| 种 类                   |      | 材 料                                                                                                                        |
|-----------------------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氧化物系                  |      | $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{BeO}$ 等 |
| 非<br>氧<br>化<br>物<br>系 | 碳化物  | $\text{SiC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{UC}$ 、 $\text{ZrC}$ 等                            |
|                       | 氮化物  | $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 等                                       |
|                       | 硼化物  | $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{WB}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{LaB}_6$ 等                                                           |
|                       | 硅化物  | $\text{MoSi}_2$                                                                                                            |
|                       | 氟化物  | $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$                                                                           |
|                       | 硫化物  | $\text{ZnS}$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ( $\text{M}=\text{Pb}, \text{Cu}, \text{Gd}$ )           |
|                       | 炭和石墨 | $\text{C}$                                                                                                                 |

氧化物陶瓷是发展比较早的高温结构陶瓷材料, 一般是指熔点高于二氧化硅晶体熔点 ( $1728^\circ\text{C}$ ) 的各种氧化物陶瓷或复合氧化物陶瓷。氧化物陶瓷是典型的离子晶体, 阳离子和阴离子由较强的离子键结合。多晶材料的氧化物陶瓷, 受到晶体本身晶粒大小、气孔大小和分布、晶界物质的性质和分布等微观结构的影响, 常温强度较高而高温强度较小。

氧化物陶瓷在高温下化学稳定性好, 特别是具有优异的抗氧化性能。在各种气氛和较高的温度下, 大多数氧化物陶瓷是稳定的, 具有良好的耐腐蚀性能, 但在  $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  气氛中显示出不稳定性。在较高温度下, 氧化物陶瓷与高熔点金属和炭接触时, 容易被还原成低价氧化物而挥发。多数氧化物陶瓷在高温下具有较好的电绝缘性, 可以用作高温电绝缘材料。

非氧化物陶瓷是由金属和非金属的碳化物、氮化物、硅化物、硼化物、氟化物、硫化物等不含氧的化合物制造出的陶瓷材料的统称。非氧化物高温陶瓷主要为周期表中 II~III 主族、III~VII 副族、第 VIII 族、镧系、铜系等元素与 B、C、N、P、S、Si、F 等元素的化合物以及这些非金属元素之间的化合物。

碳化物是一种最耐高温材料, 以通式  $\text{Me}_x\text{C}_y$  表示, 可以分为金属碳化物和非金属碳化物两种。碳化物高温结构陶瓷通常是指  $\text{SiC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{ZrC}$  等以及它们

的复合材料。碳化物陶瓷的主要特性是具有高熔点, 如  $\text{TiC}$  的熔点高达  $3460^\circ\text{C}$ ,  $\text{ZrC}$  的熔点则达  $3540^\circ\text{C}$ 。另外, 许多碳化物陶瓷均具有很高的硬度,  $\text{B}_4\text{C}$  是仅次于金刚石和立方氮化硼的超硬材料。碳化物陶瓷还具有良好的导电性和导热性, 化学稳定性也比较优良。大多数碳化物陶瓷在常温下不与酸反应, 最稳定的碳化物陶瓷甚至不受硝酸和氢氟酸混合酸的腐蚀。

氮化物陶瓷也是一类高硬高强陶瓷材料, 典型的如氮化硅陶瓷具有很高的耐高温强度, 优良的抗热震性能, 较高的硬度和耐磨性, 抗氧化性强; 立方氮化硼的硬度与金刚石相当, 部分性能如热稳定性优于人造金刚石; 氮化钛硬度高、化学稳定性好, 还具有较高的导电性和超导性。氮化铝陶瓷导热性好, 电绝缘性能高, 是一种优良的低介绝缘基板材料。将某些金属氧化物或者氮化物固溶到氮化硅晶格, 可以形成赛隆 (Sialon) 陶瓷, 这种新型的结构陶瓷具有较低的热膨胀系数、较高的耐腐蚀性及优良的抗氧化性、很高的常温和高温强度、很强的耐磨性、良好的热稳定性和不高的密度。

硼化物的结构比碳化物、氮化物复杂得多, 硼原子之间以共价键构成链状、网状和架状坚固结构, 它与金属的结合以离子键为主, 具有高熔点、高硬度、难挥发等性能, 导电、导热性好, 但高温抗蚀性、抗氧化性较差。硅化物中的硅原子之间同样具有牢固的共价键结构, 金属原子处于硅原子的结构单元之间, 或者硅原子的结构单元同金属原子的结构单元分开。硅化物一般熔点、硬度都较低, 力学性能较差, 在高温下容易产生塑性变形。

结构陶瓷的弱点在于脆性、均匀性差, 可靠性低。近一二十年来围绕这些关键性问题的研究取得了很大进展。在对结构陶瓷的显微结构、缺陷形成和微裂纹扩展机理进行深入研究的基础上, 人们建立了相变增韧、弥散强化、纤维增韧、复相增韧、表面强化、原位生长强化增韧等多种有效的强化、增韧技术; 用化学法制备高纯、超细、均质粉体技术的出现; 注射成型、高温等静压、微波烧结、自蔓延烧结等新工艺、新技术的发展以及有关相平衡、反应动力学、胶体化学、表面科学、烧结机理等基础研究的新成就, 推动了结构陶瓷的合成与制备技术的新发展, 结构陶瓷的强度和韧性有了大幅度的提高, 脆性得到改善, 某些结构陶瓷的韧性已经接近铸铁水平。这些进步将使结构陶瓷得到更广泛的应用。

功能陶瓷 (functional ceramics) 是指检测、转换、耦合、传输及存储电、磁、声、光、力、热、化学和生物等信息的介质材料。由于这类材料的组成可控和性能多样, 应用十分广泛。功能陶瓷主要包括铁电、压电、介电、热释电、半导、导电、超导和磁性等陶瓷, 是电子信息、集成电路、计算机、通信广播、自动控制、航空航天、海洋超声、激光技术、精密仪器、机械工业、汽车、能源、核技术和医学生物等近代高新技术领域的关键材料。功能陶瓷是一个涉及材料科学、物理学、化学、电子学等多个学科的交叉领域。随着现代电子信息技术、新能源以及军用技术的发展, 功能陶瓷的战略地位日益得到重视, 世界各国均投入大量人力、物力、财力研究开发各类功能陶瓷材料。

功能陶瓷种类繁多, 包括作为表面组装技术 (SMT) 重要基础的高性能片式元件及其材料、压电驱动器与超声微马达、复合与复相功能陶瓷器件、软化学与功能陶瓷薄膜、半导体陶瓷与传感器、微波介质陶瓷、电子封装用陶瓷基片材料等。功能陶瓷的主要分类见表 7.1-3。

铁电陶瓷是最重要的一类功能陶瓷, 其基本特征是具有铁电性。由于铁电性与力、形变、热、光、电、声等物理效应相联系, 铁电陶瓷被广泛应用在许多功能材料中, 如压电

陶瓷、铁电电容器陶瓷、热释电陶瓷、透明铁电陶瓷等。

表 7.1-3 功能陶瓷的分类

| 类 别       | 成 分                                                                 | 应 用                                                                                                                                                                                                              |
|-----------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 电功能陶瓷     | 绝缘陶瓷                                                                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、BeO、MgO、AlN、Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub><br>集成电路基板、封装陶瓷、高频绝缘瓷                                                                                                                  |
|           | 介电陶瓷                                                                | TiO <sub>2</sub> 、La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 、Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub><br>陶瓷电容器、微波陶瓷                                                                                  |
|           | 铁电陶瓷                                                                | BaTiO <sub>3</sub> 、SrTiO <sub>3</sub><br>陶瓷电容器                                                                                                                                                                  |
|           | 压电陶瓷                                                                | PZT、PT、LNM、(PbBa)NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub><br>超声换能器、谐振器、滤波器、压电点火器、压电电动机、微位移器等                                                                                                                            |
|           | 半导体陶瓷                                                               | NTC(Mn、Co、Ni、Fe、LaCrO <sub>3</sub> 、ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiC)<br>温度传感器、温度补偿等                                                                                                         |
|           |                                                                     | PTC (Ba-Sr-Pb)TiO <sub>3</sub><br>温度补偿和自控加热元件等                                                                                                                                                                   |
|           |                                                                     | CTR (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )<br>热传感元件、火灾传感器等                                                                                                                                                             |
|           |                                                                     | 压敏电阻 ZnO<br>浪涌电流吸收器、噪声消除器、避雷器等                                                                                                                                                                                   |
|           |                                                                     | SiC 发热体<br>电炉、小型电热器等                                                                                                                                                                                             |
|           |                                                                     | 半导性 BaTiO <sub>3</sub> 、SrTiO <sub>3</sub><br>晶界层电容器                                                                                                                                                             |
|           | 快离子导体陶瓷                                                             | B-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZrO <sub>2</sub><br>钠硫电池固体电解质、氧传感器陶瓷等                                                                                                                                          |
| 磁功能陶瓷     | 软磁铁氧体                                                               | Mn-Zn、Cu-Zn、Cu-Zn-Mg、Ni-Zn<br>记录磁头、温度传感器、电视机、收录机、通讯机、磁芯、电波吸收体                                                                                                                                                    |
|           | 硬磁铁氧体                                                               | Ba、Sr 铁氧化物<br>铁氧体磁石                                                                                                                                                                                              |
|           | 记忆用铁氧体                                                              | Li、Mn、Ni、Mg、Zn 与铁形成的尖晶石型铁氧体<br>计算机磁芯等                                                                                                                                                                            |
| 光功能陶瓷     | 透明 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷                                | 高压钠灯                                                                                                                                                                                                             |
|           | 透明 MgO 陶瓷                                                           | 照明或特殊灯管、红外输出窗材料                                                                                                                                                                                                  |
|           | 透明 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Th <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷 | 激光元件                                                                                                                                                                                                             |
|           | PLZT 透明铁电陶瓷                                                         | 光存储元件、视频显示和存储系统等                                                                                                                                                                                                 |
| 生物及化学功能陶瓷 | 湿敏陶瓷                                                                | MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> 、TiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (LiZnVO <sub>4</sub> )<br>工业湿度检测、烹饪控制元件等 |
|           | 气敏陶瓷                                                                | SnO <sub>2</sub> 、α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 、ZrO <sub>2</sub> 、CoO-MgO、ZnO、WO <sub>3</sub><br>汽车传感器、锅炉燃烧控制、气体泄漏报警、各类气体探测等                                                               |
|           | 载体用陶瓷                                                               | 堇青石瓷、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 瓷、SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 瓷等<br>汽车尾气催化载体、化学工业用催化载体、酵素固定载体等                                                                                          |
|           | 催化用陶瓷                                                               | 沸石、过渡金属氧化物<br>接触分解反应催化、排气净化催化等                                                                                                                                                                                   |
|           | 生物陶瓷                                                                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、氢氧化磷灰石<br>人造牙齿、关节骨等                                                                                                                                                              |

铁电陶瓷的主晶相为铁电体，具有很高的相对介电常数(1000~30000)是制造高比容电容器(如片式化多层陶瓷电容器)的重要电介质材料之一。作为介质材料，铁电陶瓷的介电常数随温度和外加电场会发生较大的变化，介电性能随着时间还会发生老化，这些都是制约铁电陶瓷作为电容器材料的重要因素。通过改善制粉工艺，掺入移峰剂、压峰剂、晶粒抑制剂以及助烧剂等添加剂，并通过控制烧结温度和烧结时间，可以获得高性能的电容器陶瓷材料，这也是铁电陶瓷作为电介质材料研究的重要内容。

与铁电陶瓷密切相关的还有两类陶瓷：反铁电体和弛豫铁电体。反铁电陶瓷由反铁电体 PbZrO<sub>3</sub> 或以其为基础的固溶体组成，宏观特征具有双电滞回线。反铁电体在低电场作用下是线性介质，在高场强下为非线性介质，表现出一定的铁电性，转变过程中伴随很大的体积变化，造成大的电致应变。除了电场强度，温度和压力也可以使反铁电态与铁电态

之间相互转变。反铁电体介电常数与铁电陶瓷接近，但是没有剩余极化，常被用作高压电容器的介质。弛豫铁电体与普通铁电体的不同之处在于顺电-铁电相变温度具有弥散性，表现为介温峰的展宽，材料在高于居里温度的一定温区仍存在自发极化和电滞回线，在低温侧介电峰和损耗峰随测试频率的提高略向高温方向移动。具有复合钙钛矿型结构的弛豫铁电体因其高的介电常数、低的容温变化率和低的烧结温度而成为多层电容器在技术和经济上兼优的一类重要候选材料。近年来，迅速发展的钛酸钡陶瓷贱金属内电极大容量薄层化多层电容器正成为新一代多层陶瓷电容器的发展方向。

包括铁电体在内的一些具有自发极化且无对称中心的晶体，由于温度变化而导致自发极化强度的变化，称为热释电晶体。热释电材料包括单晶、陶瓷、有机高分子和热释电薄膜等类别，其中热释电陶瓷材料如改性的 PbZrO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、PLZT 等材料具有居里温度较高、室温下使用不会退极化、性能优良等优点，在各类辐射计、光谱仪及红外激光的探测和热成像管等方面有广泛的应用。目前热释电材料及其探测器的研究十分活跃。

铁电陶瓷经过人工极化后可成为压电陶瓷材料。人们已经利用压电陶瓷的机电耦合性质开发出了大量的压电器件，包括压电振子、压电换能器、压电滤波器、高压发生器和压电驱动器等。随着电子元件微型化的要求，压电器件的小型化、片式化和集成化成为压电陶瓷器件研究的新热点，同时研究在各种苛刻环境(如深海、太空等)下工作的压电器件，以及将压电薄膜应用到压电器件中更成为压电陶瓷研究的前沿。

半导体陶瓷(多晶半导体)的晶粒中存在价带和导带，二者之间的差异为禁带，通过掺入施主杂质等方法在能带中产生导电载流子。与一般半导体不同的是，这种陶瓷的晶界对材料的电性能可以起支配作用；晶界能捕获来自晶粒的导电载流子，形成晶界势垒，从而引出一些特殊效应。利用半导体陶瓷电阻率、电动势等物理量对热、湿、光、电压以及某种气体、某种离子的变化特别敏感的特性，人们开发出了多种敏感元件，主要包括温度传感器、气体传感器、湿度传感器、结露传感器、光传感器和离子传感器等。这些敏感陶瓷材料已广泛应用于工业检测、仪器控制、交通运输系统、汽车、机器人、公安及家用电器等领域。半导体陶瓷研究的热点在于对各种响应性能机理的研究、响应性能的提高、新的响应性能的应用以及新的敏感元件的设计。

在一定的条件(如温度、压力)下具有离子电导或者电子(或空穴)电导性能的陶瓷材料称为导电陶瓷。这类陶瓷大多数属于固体电解质，也称为快离子导体或快离子陶瓷。每种导电陶瓷都有一种起主导作用的导电机制，对应着某种迁移载流子，因此导电陶瓷具有很好的离子选择性。导电陶瓷中离子的传导对周围物质的活度(浓度或分压)、温度、湿度以及压力非常敏感，可以利用快离子导体制作多种固态离子选择电极，气(液)敏、热敏、湿敏和压敏传感器，高纯物质提取装置，电色显示器、库仑计、可变电阻器、电积分器、双电层电容器、电池的隔膜材料等。导电陶瓷材料在具有清洁、高效特点的燃料电池、新型能源部件以及功能独特的电色玻璃等先进技术领域发挥着越来越重要的作用。

电介质陶瓷一般是指电阻率大于 10<sup>10</sup> Ω·cm，能够承受较强的电场强度而不被击穿的陶瓷材料，根据其在电场中的极化特性，可以分为电绝缘陶瓷和电容器陶瓷。电绝缘陶瓷具有高的机械强度、高的体积电阻率和优异的介电强度、低的介电常数和介电损耗以及良好的化学稳定性。电绝缘瓷的主成分与一些结构陶瓷相同，如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN 等，主要用于高频绝缘子、插座、瓷轴、基板等，目前的研究热点主要集中在材料的工艺性能和器件的制备工艺。

铁电陶瓷和具有绝缘晶界层的半导体陶瓷都是优良的电容器陶瓷,但这两类材料的使用频率和抗击穿场强都较低,只能用于对Q值及静电容量稳定性要求不高的电子仪器设备。适用于高频、高压下的低损耗、高稳定介电陶瓷材料包括 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 等陶瓷材料。在高频下介电常数比绝缘瓷高,介质损耗小,在使用的温度范围内介电常数随温度呈线性变化,被称为热补偿电容器陶瓷,主要用于制造槽路电容器和高温电容器。随着近代通讯技术的发展,微波介质陶瓷材料成为极具发展前景的新材料。

磁性陶瓷是铁和其他一种或多种金属元素的复合氧化物,通常称为铁氧体。铁氧体陶瓷按照晶体结构可以分为尖晶石型、石榴石型、磁铅石型、钙钛矿型、钛铁矿型、氯化钠型、金红石型和非晶结构等八类结构;按照磁学性质和应用情况可以分为软磁、永磁、旋磁、矩磁和压磁等五种类型。磁性陶瓷在现代无线电电子学、自动控制、微波技术、电子计算机、信息存储、激光调制等方面都有广泛的用途。在传统磁性陶瓷基础上发展出来的新型铁氧体材料如磁泡铁氧体薄膜材料、铁氧体单晶材料、铁氧体薄膜材料和吸波材料等材料 and 器件的性能、机理以及制备是当前铁氧体陶瓷研究的热点问题。

功能陶瓷的发展与其基础研究的成就息息相关。随着相关学科的飞速发展和应用要求的不断提高,功能陶瓷材料及基于功能陶瓷的应用研究进入了一个新的阶段,材料的化学组成变得越来越复杂,烧结温度不断下降,烧结新工艺日趋成熟,高纯、超细粉体的化学制备进入工业规模生产,低维材料、多层结构日益受到重视,陶瓷-硅相容技术日趋成熟,功能陶瓷的复合技术及理论体系日趋完善,机敏陶瓷进入了研究与开发阶段等。这些新趋势、新特点为功能陶瓷的发展开辟了更加广阔的前景。

陶瓷材料的优良性能离不开先进的制备加工工艺,有效地控制工艺过程、使其达到预定的结构(包括薄膜化、纤维化、介孔化、非晶态化、晶粒的微细化等)对于提高新型陶瓷材料的性能和进一步发现其新的功能是十分重要的。成型和烧结是陶瓷材料最关键的两个工艺环节,对陶瓷材料的最终性能具有决定性的影响,先进陶瓷材料的研究必然包括对陶瓷材料新的成型和烧结工艺技术和相关理论的研究。目前陶瓷制备工艺正向着尺寸更精确、尺寸范围更广、形状更加复杂、机械强度和烧结特性更加优良以及成本更加低廉、更有利于环保的方向发展。

建筑玻璃(architectural glass)是现代建筑中不可缺少的重要材料,它主要起到透光、透视、反射、折射等作用,此外,还可以用于围护与分割空间、装饰等。随着玻璃制造和加工技术的迅速发展,建筑玻璃已经从单一的窗用采光材料发展成具有控光、保温隔热、隔凉及内外装饰作用的多功能材料。从其物质组成看,已经从传统的硅酸盐玻璃向非硅酸盐玻璃和非氧化物玻璃领域拓展。目前建筑玻璃的主要品种有普通平板玻璃、特种玻璃(吸热玻璃、热反射玻璃、光致变色玻璃、中空玻璃等)、安全玻璃(钢化玻璃、夹层玻璃、夹丝玻璃)及其他玻璃(玻璃砖、马赛克、艺术玻璃等)。

建筑玻璃的主要原料是天然矿物原料如硅砂、长石、石灰石、黏土、方解石、白云石等。其主要成分是 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 等氧化物,此外还包括一些辅助原料如用作澄清剂的氧化锑、硫酸盐及氟化物,用于着色的变价金属氧化物。制备玻璃的传统工艺方法是坩埚和池窑的高温熔融法,后来发展了电加热、高频感应加热、高压真空熔炼、等离子火焰熔化、激光熔化等多种手段,近些年又出现了真空蒸发和溅射、气相沉积、低温合成以及溶胶-凝胶工艺等。成型技术和深加工技术发展更为迅速。

最近十几年,建筑玻璃已向多功能化、节能化与环保化方向发展,新品种不断出现,建筑玻璃已从过去仅仅满足采光和封闭的单一功能发展到今天兼有节能、安全、装饰等多种功能。目前已开发的节能玻璃主要有电热膜玻璃、电致变色玻璃、夹层玻璃、热反射玻璃、低辐射玻璃、太阳能电池窗玻璃等。环保型玻璃主要有自洁玻璃、电磁屏蔽玻璃等。此外还有一些新型装饰玻璃和彩釉玻璃、微晶玻璃等问世。目前美国已基本普及热反射建筑玻璃,近年来一些反射玻璃也在工业与民用建筑中开始使用。随着建筑业的发展,对建筑玻璃的需求日益增大,对其功能要求也越来越多。节能、环保、低成本、高性能与多功能将是未来建筑玻璃发展的主要趋势。

无机涂层(inorganic coating)也是新型无机非金属材料。无机涂层起源较早,中国古代陶器和瓷器表面所上的釉就是最常见的无机涂层,目前无机涂层已广泛用在日用陶瓷、搪瓷、化工搪瓷以及航空航天上应用的耐热、耐磨、抗氧化涂层材料上。近年来人工机体上用的生物涂层也属于无机涂层。无机涂层的主要原料是各种氧化物及碳化物、硼化物、硅化物陶瓷材料以及加入少量金属的复合陶瓷材料。氧化物陶瓷涂层具有熔点高、抗氧化、热导率低、耐磨、耐腐蚀性能好、电绝缘等一系列优良性能,是应用最广泛的一类陶瓷涂层,主要包括氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化铬等。碳化物陶瓷涂层具有硬度高、耐磨性强、耐腐蚀性、抗高温氧化性等特点,主要包括碳化铬、碳化钛等。氮化物陶瓷涂层具有高硬度、耐磨性好等性能,主要包括氮化硼、氮化钛等。此外还有含铬、硒或硫等化合物的涂层可以指示温度的变化,称为示温涂层,有铁氧体组成的吸波材料涂层,主要用于军事上的隐形技术。

无机涂层的工艺主要包括涂覆法、喷涂法、电镀法、高温渗透法和阳极氧化法等。其中高温热喷法是最常用的工艺方法。随着科学技术的迅速发展,尤其是航空航天技术的发展,无机涂层材料将面临新的机遇与挑战,无机涂层的研究领域及原料范围将不断扩大,好的相容性、新的工艺及高性能将是无机涂层的研究重点。

特种水泥(special cement)主要是指具有某种专门用途和某种性能比较突出的水泥。目前对特种水泥的分类方法尚未统一,一般按其功能和用途将特种水泥分为快硬早强水泥、低水化热水泥、膨胀和自应力水泥、油井水泥、耐高温水泥、装饰水泥和其他水泥(包括低碱水泥、道路水泥、耐酸水泥、氟氧美水泥)等。

快硬早强水泥主要用于抢建抢修工程,制作高性能混凝土制品,防渗堵漏工程,负温施工工程等。中低水化热水泥主要用于大坝工程、海水港湾等工程。油井水泥则主要用于不同井深、温度的油、气井固井工程。耐高温水泥主要用于石油、冶金、化工、建材等工业窑炉以及配制耐火混凝土。膨胀自应力水泥主要用于各种补偿收缩混凝土工程以及自应力水泥制品,装饰水泥则主要用于建筑装饰工程。

近一二十年,随着水泥科学的发展,人们在熟料形成、水化化学、微结构和性能关系、高性能水泥等方面的研究均有重大进展,新型特种水泥不断涌现,例如引人注目的海洋工程水泥、月球水泥等。此外外加剂对特种水泥的发展起了很大的推动作用,使特种水泥向超高温、超耐久的方向迈进。

高性能混凝土(high performance concrete, HPC)在1990年由美国提出,随后立即受到全世界的注意,被称为“21世纪混凝土”。高性能混凝土至今未有明确定义,吴中伟教授曾认为HPC是一种新型高技术混凝土,是在大幅度提高常规混凝土性能的基础上,采用现代混凝土技术,选用优质原料,在妥善的质量管理条件下所制成的,除水泥、集料、水以外,必须采用低水胶比,掺加足够细掺料与高效外

加剂,使用时 HPC 应保证具有耐久性、高效性、高强度、适应性、体积稳定性与经济合理性。

高性能混凝土具有节约熟料水泥、降低能耗与环境污染,更多地利用工业废料为主的细掺料,更大地发挥混凝土的高性能优势,从而减少水泥与混凝土的用量等特点。绿色高性能混凝土被认为是未来混凝土的发展方向。

碳素材料(carbonaceous materials)一般是指纯碳材料及以碳为主要成分的复合材料,简称碳材料,它是人类最早使用的材料之一。碳材料作为一种产业是在 19 世纪形成的,一百多年来碳材料科学不断发展,特别是 20 世纪 90 年代以来,  $C_{60}$  和碳纳米管等举世瞩目的新材料的发现,预示着碳材料将是 21 世纪最有发展前景的新型材料之一。

无机非金属材料是材料科学与工程领域中发展最为迅速的一大类材料。自 20 世纪 40 年代以来,随着高技术的发展,出现了一系列高性能先进无机非金属材料,包括结构陶瓷、功能陶瓷、复合材料、半导体材料、新型玻璃、非晶态材料、人工晶体、碳素材料、无机涂层及高性能水泥和混凝土等。这些材料是现代高新技术、新兴产业和传统工业的主要物质基础。

无机非金属材料的发展经历了漫长的历史时期,进入 21 世纪后,人类对无机非金属材料的需求量越来越大,对

其性能要求越来越高。可以预测,先进无机非金属材料将是未来人类社会科技进步与社会文明发展的重要的物质基础与支柱。

### 参考文献

- 1 Winter C H, Hoffman D M. Inorganic materials synthesis; new directions for advanced materials. Washington DC: American Chemical Society, 1999
- 2 Rice R W. Mechanical properties of ceramics and composites; grain and particle effects. New York: Marcel Dekker, 2000
- 3 Nawy E G. Fundamentals of high-performance concrete. New York: John Wiley, 2001
- 4 Hirao K, et al. Active glass for photonic devices; photoinduced structures and their application. Berlin. New York: Springer, 2001
- 5 Agarwala R P. Surface coatings for advanced materials. Uetikon-Zürich, Switzerland; Enfield, N. H.: Trans Tech Publications, 1997
- 6 国家自然科学基金委员会编. 自然科学学科发展战略调研报告——无机非金属材料科学. 北京: 科学出版社, 1997

撰稿人 李龙土

7.2 氧化物陶瓷

7.2.1 氧化铝陶瓷

氧化铝 (aluminum oxide, alumina) 是工程陶瓷中典型材料之一, 是高熔点氧化物中研究最成熟的一种。它在地壳中藏量丰富, 约占地壳总质量的 25%, 价格低廉, 性能优良。通常应用于需要承受机械应力的结构用部件, 尤其利用其本身高熔点、高硬度、耐腐蚀、耐磨损、高绝缘等特性, 可在苛刻条件下使用。

7.2.1.1 氧化铝结晶结构

氧化铝有许多同质异构体, 报道的有  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\xi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等八种, 但主要有三种, 即  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。实际上  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不是纯的氧化铝, 是一种含有碱土金属或碱金属的铝酸盐, 化学组成可近似用 RO · 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 R<sub>2</sub>O · 11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示 (详见 7.6 导电陶瓷一节)。三种变体的晶型转变如图 7.2-1 所示。

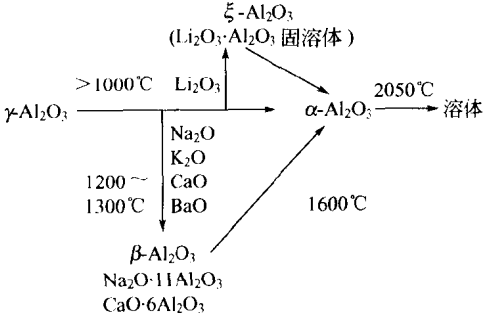


图 7.2-1 氧化铝 4 个主要变体关系

氧化铝中, 氧的堆积方式有两种: 六方最密堆积的 ABAB 型与立方最密堆积的 ABCABC 型。铝的配位方式也有两种: 6 个氧的八面体中心和 4 个氧的四面体中心位置。以此组合, 产生氧化铝结构的多样性。

(1)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也称之刚玉型结构, 是氧化铝结晶态中最稳定者。它是 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型 (M 为三价金属元素) 氧化物的代表性结构。这种刚玉型结构具有六方最密堆积的氧原子层, 氧原子间的八面体配位的 2/3 空隙是由金属原子所填充, 铝离子和氧离子形成离子结合键。因铝离子的离子半径为 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中最小者, 与氧离子紧密结合而成为硬度最高的三价金属氧化物。它是用途最广的氧化物之一, 又是惟一以单晶形式广泛使用的氧化物材料。然而以多晶氧化铝的用途占多数。氧化铝基材料主要应用于耐火材料 (50%)、磨料 (20%)、白瓷、火花塞 (15%) 和工程陶瓷 (10%)。

(2)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是水铝矿及氢氧化铝矿等氧化铝水化物在脱水过程中生成的过渡氧化铝。它们可用作催化剂载体, 而且  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 受这些前驱物晶体结构的影响。过渡氧化铝形成的顺序强烈地取决于原料和制造工艺。如果原料是从溶液无定形氧化铝生成的一水软铝石 [AlO(OH)], 最可能的顺序是  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。然而, 如果原料是三水铝石 [Al(OH)<sub>3</sub>], 则生成顺序依次为  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。这些过渡氧化铝的晶体结构可用近似于面心立方阴离子的子晶格表征。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构呈一种轻微畸变的四方相, 是一种有缺位的尖晶石结构;  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有由一种单位

晶胞的三重参数所构成的四方超结构;  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为单斜相, 空间群为 A2/m, 但仍类似于尖晶石结构;  $\eta$  氧化铝为立方尖晶石结构。

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的主要物理性质列于表 7.2-1。

表 7.2-1 两种氧化铝晶型的主要物理性质

| 名称                                       | 晶系 | 晶格常数   |       | 相对密度      | 莫氏硬度 | $\rho_V / \Omega \cdot m$ |                     |                     |                    |
|------------------------------------------|----|--------|-------|-----------|------|---------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
|                                          |    | a/nm   | c/nm  |           |      | 20℃                       | 100℃                | 200℃                | 300℃               |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 三方 | 0.4741 | 1.296 | 3.95~4.10 | 9.0  | 10 <sup>14</sup>          | —                   | 4×10 <sup>12</sup>  | 5×10 <sup>10</sup> |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 六方 | 0.7895 | —     | 3.42~3.62 | —    | —                         | 75×10 <sup>10</sup> | 75×10 <sup>10</sup> | 5×10 <sup>9</sup>  |

(3)  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 严格地说,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不属于氧化铝。化学组成可以近似地用 MeO · 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Me<sub>2</sub>O · 11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示。其中 MeO 指 CaO、BaO、SrO 等碱土金属氧化物; Me<sub>2</sub>O 指 Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 和 Li<sub>2</sub>O 等碱金属氧化物。实际上,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 只是一类 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量很高的多铝酸盐化合物, 具有明显的离子的导电性和松弛极化现象。

7.2.1.2 氧化铝粉体的制造方法

氧化铝的性质按晶型、杂质和粒径等不同而呈现出很大的差异。实际上, 因用途不同所要求的物性也不相同。所以在市场上有多种氧化铝粉体出售。氧化铝粉体在工业上的制造法是由 K. J. Bayer (拜耳) 发明的。至今仍是普通氧化铝粉体的制备方法, 该方法是以前铝矾土 (bauxite) 原矿石经粉碎后加入 13%~20% 含量的 NaOH, 在 200~250℃、4MPa 下处理, 使成为亚铝酸钠 (NaAlO<sub>2</sub>) 进入溶液, 氧化铁、二氧化硅以及氧化钛等不溶解物称之红泥, 经沉淀过滤分离。亚铝酸钠溶液放入大型搅拌池中用水稀释后加入少量作为晶核的 Al(OH)<sub>3</sub> 细颗粒, Al(OH)<sub>3</sub> 以三水铝石的形式从亚铝酸钠溶液中析出, 经过滤、洗净后在旋转式管状炉或沸腾床式炉中, 于 1200~1300℃ 烧成, 再经粉碎、过筛而制成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其工艺流程如图 7.2-2 所示。

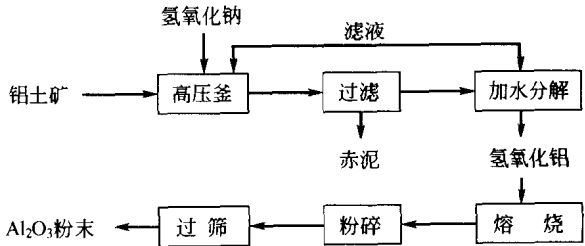


图 7.2-2 拜耳法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基本工艺流程

高纯度氧化铝粉体是将高纯度的铝盐和金属铝分别热解、氧化而制得的。主要有以下四种方法: ① 铵明矾热分解法; ② 有机铝盐加水分解法; ③ 铝的水中放电氧化法; ④ 铝的铵碳酸盐热分解法。

铵明矾热分解法是最常用的制造高纯氧化铝的方法, 它以硫酸铝铵为起始原料, 在 900℃ 分解制备。分解过程为

