

陶瓷导论

[美] W·D·金 格 瑞 等 著

清华大学无机非金属材料教研组 译

庄 炳 群 校

中国建筑工业出版社

陶 瓷 导 论

[美] W·D·金格瑞 等著
清华大学无机非金属材料教研组 译
庄 炳 群 校

中国建筑工程出版社

4012385

本书原为美国麻省理工学院材料科学与工程系高年级学生及研究生的教学参考书。第一版于1960年出版, 1976年出版第二版, 译文系根据第二版译出。全书分四部分: 第一部分简要叙述陶瓷工业、陶瓷工艺过程及陶瓷产品; 第二部分从原子尺度上论述陶瓷固体的特征; 第三部分论述陶瓷显微结构的形成过程; 第四部分分别论述陶瓷材料的热、光、形变、强度、热应力、电导、介电、磁等物理力学性能。

和第一版相比, 第二版删去了工艺过程某些具体描述, 加强了陶瓷材料的理论基础, 在结构缺陷、表面界面及晶界、不稳定分解及相分离等方面根据最新发展作了大量补充。全书从“物理陶瓷”的观点阐明陶瓷材料性能的发展、应用及其控制, 是一本内容丰富和比较深入的陶瓷材料科学专著。可供材料科学和工程, 特别是陶瓷材料科学和工程的科学技术人员及高等学校有关专业的师生参考。

* * *

责任编辑: 李金龙

Introduction to Ceramics

Second Edition

W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann

1976 by John Wiley & Sons, Inc.

* * *

陶 瓷 导 论

清华大学无机非金属材料教研组 译

庄 炳 群 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 32 插页: 2 字数: 863 千字

1982年12月第一版 1982年12月第一次印刷

印数: 1— 4,600册 定价: 5.60元

统一书号: 15040·4229

译 者 说 明

参加本书翻译工作的有清华大学化学化工系无机非金属材料教研组胡多闻（二版导言及目录）、江作昭（第一章）、张孝文（第二、三章）、刘彤（第四章）、黄兰芳（第五章）、郑隆烈（第六章）、黄勇（第七章）、陈振刚（第八章）、刘元鹤（第九、十章）、刘新民（第十一章）、关振铎（第十二、十六章）、苗赫濯（第十三章）、吴建铎（第十四、十五章）、桂治轮（第十七章）、李龙土（第十八章）、周志刚（第十九章）。第二、三、四、五、六章由张孝文进行初校，第七、八、九、十、十一章由刘元鹤进行初校，第十二、十三、十四、十五、十七、十八、十九章由关振铎进行初校。全部译文由吴建铎进行校对统稿，并由庄炳群教授最后校阅定稿。

DC70/52

目 录

第一篇 导 言

第一章 陶瓷工艺过程及制品	3
1-1 陶瓷工业	3
1-2 陶瓷工艺过程	4
1-3 陶瓷制品	15

第二篇 陶瓷固体的特征

第二章 晶体结构	24
2-1 原子结构	25
2-2 原子间的键	35
2-3 固体中原子的键	39
2-4 晶体结构	45
2-5 离子的组合和鲍林规则	54
2-6 氧化物结构	59
2-7 硅酸盐结构	69
2-8 粘土矿物	76
2-9 其他结构	77
2-10 同质多象	80
第三章 玻璃结构	90
3-1 玻璃的形成	90
3-2 玻璃结构的模型	94
3-3 氧化物玻璃的结构	99
3-4 玻璃的亚微结构特点	108
3-5 氧化物系统的不相混溶区	115
3-6 总论	121

1012385

第四章	结构的不完整性	124
4-1	原子缺陷所用的记号	125
4-2	反应方程表示式	128
4-3	固溶体	130
4-4	夫伦克耳缺陷	139
4-5	肖脱基缺陷	142
4-6	有序-无序转变	144
4-7	缺陷缔合	148
4-8	电子结构	152
4-9	非化学配比固体	157
4-10	位错	163
第五章	表面、界面和晶粒间界	177
5-1	表面张力和表面能	177
5-2	弯曲表面	184
5-3	晶粒间界	187
5-4	晶界势能及其空间电荷	192
5-5	晶界应力	197
5-6	在晶界上和晶界附近的溶质偏析与相分离	200
5-7	表面和界面结构	204
5-8	润湿和相分布	209
第六章	原子迁移	217
6-1	扩散和斐克 (Fick) 定律	219
6-2	热激活过程的扩散	227
6-3	原子过程的术语和概念	231
6-4	扩散与温度、杂质的关系	234
6-5	晶态氧化物中的扩散	238
6-6	位错、晶界和表面扩散	250
6-7	玻璃中的扩散	258

第三篇 陶瓷材料显微组织的形成

第七章	陶瓷相平衡图	267
7-1	吉布斯相律	267

7-2	一元相图	269
7-3	测定相平衡图的技术	274
7-4	二元系统	276
7-5	二元相图	282
7-6	三元相图	295
7-7	相组成与温度的关系	299
7-8	Al_2O_3 - SiO_2 系统	303
7-9	MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系统	305
7-10	非平衡相	310
第八章	相变、玻璃形成和玻璃陶瓷	319
8-1	相变动力学的形式理论	320
8-2	不稳分解	322
8-3	成核	328
8-4	晶体成长	336
8-5	玻璃形成	347
8-6	组成作为变量、热流、玻璃中的沉析	352
8-7	胶体着色, 光敏玻璃和光色玻璃	365
8-8	玻璃-陶瓷材料	368
8-9	玻璃中的相分离	375
第九章	与固体的反应及固体间的反应	382
9-1	复相反应动力学	382
9-2	平面界层传质	386
9-3	流体相传质	403
9-4	粒子系统传质	415
9-5	晶态陶瓷中的淀析	432
9-6	非等温过程	445
第十章	晶粒长大、烧结和玻璃化	451
10-1	再结晶和晶粒长大	451
10-2	固态烧结	472
10-3	玻璃化	494
10-4	具有活性液体的烧结	502
10-5	压力烧结及热压	505
10-6	二次现象	507

10-7 烧结	511
第十一章 陶瓷的显微组织	520
11-1 显微组织的特征	520
11-2 定量分析	527
11-3 三组分白瓷组成	536
11-4 耐火材料	544
11-5 结构用粘土制品	554
11-6 釉和搪瓷釉	555
11-7 玻璃	559
11-8 玻璃-陶瓷	561
11-9 电瓷和磁性瓷	569
11-10 磨料	575
11-11 水泥和混凝土	575
11-12 某些特殊制品	581

第四篇 陶瓷的性能

第十二章 热性能	590
12-1 引言	590
12-2 热容	592
12-3 晶体的密度和热膨胀	597
12-4 玻璃的密度和热膨胀	602
12-5 复合体的热膨胀	610
12-6 导热过程	619
12-7 单相晶态陶瓷的声子传导	621
12-8 单相玻璃的声子传导	631
12-9 光子传导	634
12-10 多相陶瓷的传导	641
第十三章 光性能	652
13-1 前言	652
13-2 折射率和色散	663
13-3 界面反射和表面光泽	670
13-4 不透明性和半透明性	672

13-5	吸收和颜色	682
13-6	应用	695
第十四章 塑性形变、粘滞流动和蠕变		709
14-1	引言	709
14-2	岩盐型结构晶体的塑性形变	715
14-3	氟化钙型结构晶体的塑性形变	732
14-4	Al_2O_3 晶体的塑性形变	733
14-5	单晶及多晶陶瓷的蠕变	741
14-6	耐火材料的蠕变	757
14-7	液体及玻璃中的粘滞流动	762
第十五章 弹性、滞弹性和强度		773
15-1	引言	773
15-2	弹性模量	778
15-3	滞弹性	782
15-4	脆性断裂与裂纹扩展	788
15-5	强度和断裂表面功	794
15-6	静态疲劳	802
15-7	蠕变断裂	812
15-8	显微组织的影响	814
第十六章 热应力与组成应力		821
16-1	热膨胀及热应力	821
16-2	温度梯度和热应力	822
16-3	对热震和热剥落的抵抗	827
16-4	淬火玻璃	835
16-5	退火	838
16-6	化学强化	846
第十七章 电导		852
17-1	电导现象	852
17-2	晶体中的离子电导	856
17-3	晶体的电子电导	870
17-4	玻璃中的离子电导	877
17-5	玻璃中的电子电导	888
17-6	非化学配比的和溶质控制的电子电导	893

17-7	电价控制的半导体	903
17-8	不良导体中的混合电导	906
17-9	多晶陶瓷	908
第十八章 介电性能		917
18-1	电现象	918
18-2	晶体和玻璃的介电常数	934
18-3	晶体和玻璃的介质损耗因子	939
18-4	介质电导	949
18-5	多晶和多相陶瓷	950
18-6	介电强度	963
18-7	铁电陶瓷	966
第十九章 磁性能		978
19-1	磁现象	979
19-2	亚铁磁性材料交换作用的起因	991
19-3	尖晶石型铁氧体	993
19-4	稀土石榴石, 正铁氧体和钛铁矿	1000
19-5	六角晶系铁氧体	1004
19-6	多晶铁氧体	1008

第一篇 导 言

本书主要是从物理陶瓷学的观点来了解陶瓷的发展、用途和性能控制。

约在十年前，陶瓷主要还是一种经验性的技艺。为了保持产品的一致性，陶瓷用户们从固定的供应单位或是特定工厂去获得这种材料（有些人至今仍然这样做）。陶瓷生产者过去一直不大愿意改变他们的生产和制造方面的任何细节。原因在于对所用的复杂的陶瓷工艺制度缺乏足够的认识，以致不能预测或了解这种变化可能引起的效果。在很大程度上现在还是这样。然而，陶瓷工艺中的间接经验部分已大大地缩小了。

陶瓷的分析结果表明，它们是一种具有若干结晶相和玻璃相的混合物，每一相都有许多不同组成，通常都具有气孔，它的比例与排列在宽阔范围内变化。经验证明，从最广泛的意义上说，从结构的成因和它对于性能的影响这两者的观点出发，集中注意这种组合物的结构，是重要而有效的探索途径。集中注意结构的成因及其对性能的影响，就是物理陶瓷的中心思想。

为了富有成效，必须在广泛而全面的意义上来认识结构。一方面，我们所关心的是原子结构——原子与离子的能级，这对于了解化合物的形成，釉料的色彩，激光的光学性质，电导，磁效应以及有用的陶瓷的许多其它特性是十分重要的。不仅从晶体点阵和理想的结构，而且从原子排列的不规则性或有序性，以及晶格缺陷如空位，间隙原子及固溶体等这样的观点出发，在晶态固体和非晶态玻璃中，原子或离子排列的方式也是同等重要的。这

些条件影响着各种性能如热传导、光学性能、扩散、机械形变、劈裂、介电性和磁性等。在称为位错的线缺陷上以及在各个表面和界面上对结晶完整性的偏离，也严重地影响实际材料的很多甚至于大多数的性质。

从另一尺度来说，结晶相、玻璃相和气孔的排列，正象各种相界的性质那样，常常有决定性的影响。10%气孔率的变动可使陶瓷从透明变成半透明。气孔形态的变化可使陶瓷从气密性变为能透气的。晶粒尺寸的减小可使陶瓷从弱脆变成强韧。一种具有晶体-晶体键合并含大量玻璃的耐火材料，可以经受高温下的形变；而另外一种耐火材料玻璃含量少得多，但是穿插晶粒之间，却易变形。改变各种相的排列可以使绝缘体变为导体，反之亦然。用适当的热处理将一种玻璃分离成两相，可以大大改变它的许多性质，从而增加或减少它的用途。

这些研究在学术上是重要的，但更重要的是提供了成功地制备和使用实际陶瓷的关键。这种探讨为我们提供了一个基础来理解最终制品中各种相的来源、组成及其排列。此外，对于理解两相或多相的混合物的各种性质，也提供了基础。这种认识，最终必能提供有效地控制和应用陶瓷的理论根据，比起试图去死记硬背成千种不同材料的各种各样性能的办法来，这不仅更符合理性认识，而且在实践上也更有用，本书就是采用这种方法。它的另一个优点是理解新型陶瓷和传统制品的制备、性能和用途提供统一的基础。

第一章 陶瓷工艺过程及制品

我们把陶瓷学定义为制造和应用固体制品的技艺和科学，这种固体制品主要是由无机非金属材料作为基本组分组成的。这一定义不仅包括陶器、瓷器、耐火材料、构筑粘土制品、磨料、搪瓷、水泥和玻璃等材料，而且还包括非金属磁性材料、铁电体、人造单晶、玻璃-陶瓷，以及各种各样的其它制品，这些制品是几年以前还不存在的，而且有许多在今天还尚未出现。

我们对陶瓷下的定义，比起按希腊字“陶器（Keramos）”所指的，即所谓加热土质原料而制成固体物件的技艺和科学的范围，更为广泛，比普通字典中如“陶器”或“精陶”的定义广泛得多。现代制造方法的发展，对材料的严格技术要求以及新的和独特的性能，使得传统的定义对于我们的目标来说是太狭窄了。新颖的陶瓷材料和新的制造方法的出现，要求我们对这种技艺和科学作根本性的探讨，并且对这一领域要有广阔视野。

1-1 陶 瓷 工 业

在美国，陶瓷工业是大型工业之一，1974年的年产值接近200亿美元。

陶瓷工业一个重要的特点在于它是许多其它工业部门能获得成功运转的基础。例如，耐火材料是冶金工业的基本组成部分；磨料是机床工业和汽车工业的基本部分；玻璃制品对于汽车工业以及建筑业、电子以及电力工业，都是必不可少的。氧化铀燃料是核动力工业所必需的。水泥是建筑工业的基本材料。各种特种的电性能和磁性的陶瓷对于发展计算机以及许多其它电子设备是

很重要的。事实上，差不多每一条工业生产线，每个办公室和家庭都有赖于陶瓷材料。陶瓷材料所以能用于新设计出来的装置中，就是因为它们具有有用的化学、电学、力学、热学和结构的性能。

甚至于比陶瓷本身的应用或需要更为重要的是在一些情况下，一个大的系统是否切实可行或有效，关键是取决于这一系统中的陶瓷组件。例如，建筑砖是一种有用的陶瓷制品，是陶瓷工业中一个重要的部分。对于它们的组成和结构的了解，导致在性能和应用上的改进。这些改进使得最终产品（建筑物）的价值相应增加。然而，一台大型电子计算机记忆系统的磁芯所起的作用与上述情况不同，因为整个设计的关键性的功能要由这些磁芯来执行。一个大型、精密而价昂的系统的效率，主要取决于陶瓷磁性元件的功能。这些磁性元件性能的改进，对于整个计算机的运算是重要的。由于计算机这种设备的复杂性和高的造价，因而，任何对于性能方面的了解和改进，是极有价值的。许多类似的例子说明陶瓷元件在很大程度上决定了整个系统的功能甚至它的切实可用性。由于陶瓷材料这种举足轻重的重要性，在许多情况下，导致了深入地进行研究以便更好的了解它的性能，而这种重要性经常超出它们的全部经济价值。

也就是说，陶瓷之所以重要，首先由于它们构成一个大型而基础的工业部门，其次，因为在许多应用中陶瓷性能具有关键性意义。

1-2 陶 瓷 工 艺 过 程

人人熟知的陶瓷的一个主要特点是脆性，在断裂时只有很小的形变或者没有形变。这种属性和能够屈服与变形的金属正好相反。因此，陶瓷不能采用一般用于金属的形变工艺来成型。已经发展出两种基本的陶瓷成型工艺。一种是用细颗粒陶瓷原料，拌以液体或粘结剂或润滑剂或空隙体积，这样的混合物具有流变性质

(在经典方法中是粘土-水混合物的可塑性)可以成型。然后经热处理,使这些细颗粒聚结成为粘合的、有用的制品。这种工艺要点是首先寻求或制备细小的粉粒,将它成型,然后经焙烧并将它粘结在一起。第二种基本工艺是将原料熔融成液体,然后,当冷却和固化时成型,这种工艺很广泛地应用于成型玻璃制品。说得完整一些,还应当提到的是在模型中成型,或是用含有如波特兰水泥或硅酸乙酯这类粘结剂的陶瓷料浆浸涂成型。

原材料 在自然界中发现的各种矿物类型是由这些矿物元素的蕴藏量和它们的地质化学特性所决定的。因为氧、硅、铝三者的总量,占地壳中元素总量的90%,如图 1-1 所示。因此,占优势的矿物是硅酸盐和铝硅酸盐就不足为奇了。这些矿物和其它氧

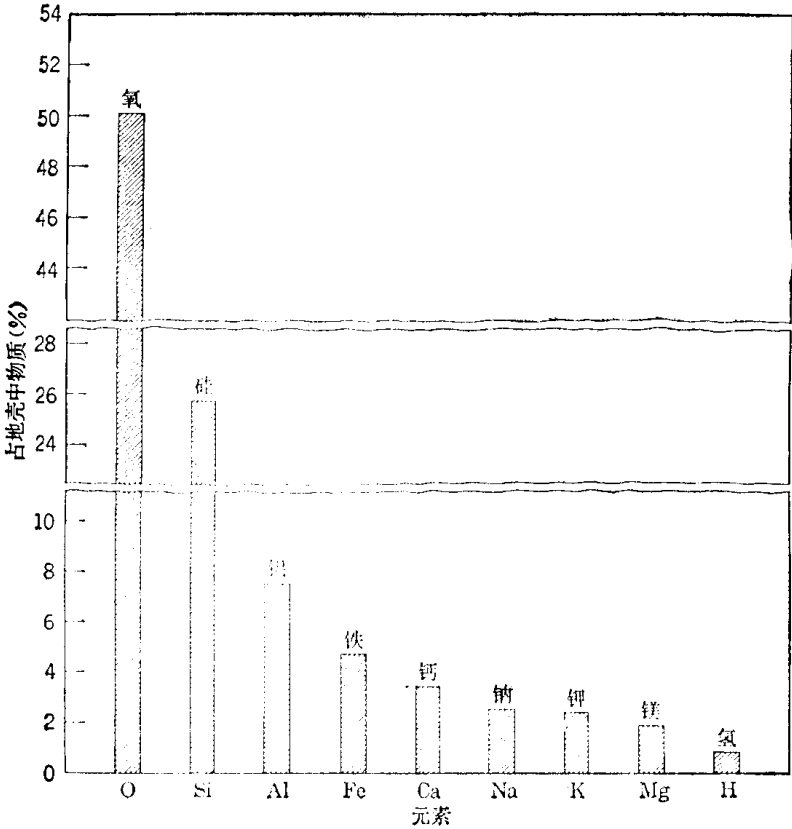


图 1-1 地壳中普通元素的蕴藏量

化物矿物一起，组成了巨量的、天然蕴藏的陶瓷原材料。

陶瓷工业所用的矿物原料，主要是由复杂的地质过程所形成的无机非金属结晶固体。这些原料的陶瓷性质，很大程度取决于其基本成分的晶体结构和化学组成，以及含有的共生矿物的性质和含量。不同产地，甚至是同一产地的原材料，其矿物学特性及有关的陶瓷性能变动很大，这取决于形成矿床的地质环境，以及后来的地质历史过程中所发生的物理和化学上的变化。

由于硅酸盐和铝硅酸盐材料广泛分布而且价廉，因而成为陶瓷工业大宗制品的主干原料，并且在相当程度上决定了陶瓷工业的类型。低品位的粘土差不多到处都可以找到，因而，建筑砖瓦的制造，成为一种地方性工业，因为它不要求特殊的性能，也无需严格精选原料。相反，对于细瓷，要求用比较严格控制的原料，这些原料通常用机械富集、浮选以及其它比较廉价的方法来精选。对于通过制造而价值高度增加的材料，例如磁性陶瓷、核燃料材料、电子陶瓷以及特殊耐火材料，则化学提纯甚至用化学方法来制备原料可能是必要的并且恰当的。

应用最广泛的原料是粘土矿物——细颗粒的含水铝硅酸盐，当其与水混合时产生可塑性。这些粘土矿物的化学、矿物与物理特性变化范围宽广，但一个共同的特点是它们都是结晶态的层状结构，由电中性的铝硅酸盐层组成，由此导致微细的颗粒尺寸和片状形态，并使这些粒子容易在移动中相互越过，从而引起一系列的物理性质如柔软性、润滑感和易于劈裂。在陶瓷坯体中粘土起着两个重要的作用。首先，粘土的可塑性是通常采用的许多种成型工艺的基础；粘土-水混合物所具有的可成型性，在成型后保持其形状，并在干燥和焙烧过程中能保持其形状和强度，这种能力是独特的。其二，是根据其组成，粘土在某一温度范围内熔融，使坯体在能经济地达到的温度下变得密实、坚硬而又不失去其外形。

最普通的以及陶瓷学家所主要关心的粘土矿物，是以高岭石结构 $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ 为基础的矿物，因为这类矿物是高级粘土

粘土矿物理想的化学式

表 1-1

高岭石	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
多水高岭石	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
叶蜡石	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
蒙脱石	$\left(\text{Al}_{1.67}\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33}\right)(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
云母	$\text{Al}_2\text{K}(\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
伊利石	$\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{K}_{1-x-y}(\text{Si}_{1.5-y}\text{Al}_{0.5+y}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$

的主要成分。常见的其它矿物如表1-1所示。

滑石，是一种与粘土矿物相类似的具有层状结构的含水硅酸镁，其理想的分子式为 $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ 。它是制造电工、电子元件和瓷砖的重要原料。石棉矿物是一族具有纤维结构的含水硅酸镁。其主要变种是纤蛇纹石 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 。

除了上面已讨论过的含水硅酸盐以外，无水的二氧化硅和硅酸盐材料是很多陶瓷工业的基本原料。 SiO_2 是玻璃、釉料、搪瓷、耐火材料、磨料以及白瓷制品中的主要成分。由于它价廉、质硬，具有化学稳定性，比较难熔，能形成玻璃体，因而被广泛采用。二氧化硅以多种矿物类型产出，但作为原料最重要的是石英。可采用石英岩、石英砂以及质地很细的陶器燧石。这类原料主要来源是由结合得不紧密的石英颗粒组成的砂石。较密致的石英岩，即致密硅岩，用来制造耐火砖。大而接近完整的单晶的水晶也被应用，但大多被水热法制造的人工晶体所取代。

石英、粘土、长石一起组成传统的三组分瓷（最初在中国发明），石英作为耐熔的骨架成分，粘土提供可塑性，还有长石，是含有 K^+ 、 Na^+ 或 Ca^{2+} 的一种无水铝硅酸盐，作为助熔剂，其作用是促使形成玻璃相。具有商业意义的主要长石材料是钾长石（微斜长石或正长石） $\text{K}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8$ ，钠长石 $\text{Na}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8$ 及钙长石 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_8$ 。有时也采用的其它有关的原料有霞石正长岩，它是一种由霞石、 $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_8$ 、钠长石和微斜长石组成的无石英质的火成岩；还有硅灰石 CaSiO_3 。组成为 Al_2SiO_5 的硅绕石族，是用来制造耐火材料的一族硅酸盐矿物。