

陶瓷材料性能导论

[波] R. 帕姆普奇 著

杨宇乾 庄柄群 陈秀琴 译
吴建铤 张孝文 桂治轮 校

中国建筑工业出版社

本书共分三章。第一章介绍理想晶体、真实晶体及多晶、多相材料的结构。第二章叙述从气、液相和熔体中获得晶体及粉体烧结等陶瓷工艺过程。第三章约占全书一半，着重阐述了陶瓷材料的机械、热、电、磁及光学性能。

本书内容较系统、精炼，以中等的篇幅从基础理论出发论述陶瓷材料的结构、工艺和性能的关系，着重阐明物理概念而避免数学推导和论证。对了解硅酸盐材料的结构和性能间的关系，改进工艺提高材料性能，或研制新材料等都有参考价值。

本书可供从事硅酸盐材料研制和生产的科技人员以及高等院校有关专业的师生参考。

ROMAN PAMPUCH
CERAMIC MATERIALS
AN INTRODUCTION TO THEIR
PROPERTIES

PWN-POLISH SCIENTIFIC PUBLISHERS 1976

陶瓷材料性能导论

杨宇乾 庄柄群 陈秀琴 译
吴建铄 张孝文 桂治轮 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
西安市第二印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 9½ 字数: 211千字

1984年6月第一版 1984年6月第一次印刷

印数: 1—5,400册 定价: 1.00元

统一书号: 15040·4614

目 录

第一章 陶瓷材料的结构

1. 原子和化学键的本性、晶体点阵	2
推荐读物	16
2. 真实晶体	16
2.1 点缺陷	17
2.2 线缺陷 (位错)	35
推荐读物	54
3. 多晶体	55
3.1 晶体的界面和靠近界面层的性质和结构	56
3.2 多晶体的组织	64
4. 多相材料	69
推荐读物	73

第二章 单元陶瓷工艺过程

引言	75
1. 从气相和液相中生长单晶	76
1.1 气相和液相中结晶过程的热力学特征	76
1.2 结晶过程的结晶学特性	81
1.3 用熔体或溶液析晶法提纯晶体	90
推荐读物	93
2. 硅酸盐熔体：其形成及析晶	94
2.1 硅酸盐熔体的形成	94
2.2 硅酸盐熔体的析晶	100
推荐读物	104
3. 单相粉体的烧结	105

3.1 烧结时的传质机理	105
3.2 存在液相的烧结	129
3.3 多相硅酸盐系统的玻化	131
3.4 化学反应对烧结的影响	133
4. 烧结末期的晶粒生长	135
推荐读物	142
5. 水合和水解作用	142
推荐读物	149

第三章 陶瓷材料的性能

1. 机械性能	150
1.1 引言	150
1.2 单晶的弹性	155
1.3 多晶和多相材料的弹性	162
1.4 滞弹性	167
1.5 单晶的塑性形变	169
1.5.1 原子尺度的变化	169
1.6 多晶的塑性形变	182
1.7 液体、非晶态固体和玻璃的形变	182
1.8 机械强度	183
1.8.1 单晶的强度	184
1.8.2 多晶的强度	191
1.9 玻璃和反玻璃化材料的机械强度	196
1.10 复合材料的机械强度	198
1.11 蠕变	200
推荐读物	203
2. 热学性能	204
2.1 引言	204
2.2 单晶的比热	206
2.3 单晶的热导率	210

2.4 多晶和多相材料的热导率	216
2.5 单晶的热膨胀	220
2.6 多晶的热膨胀和第一类热应力	221
2.7 第二类热应力	224
推荐读物	230
3. 电性能和磁性能	231
3.1 引言	231
3.2 单晶中的极化	232
3.3 多晶和多相材料的极化	242
3.4 单晶的介电强度	245
3.5 多晶多相材料的介电强度	246
3.6 单晶和多晶的电导率	247
3.6.1 载流子的种类和浓度	248
3.6.2 载流子的迁移率	256
3.7 磁化	259
3.7.1 单晶的磁滞性能	271
3.7.2 多晶多相材料的磁化	273
推荐读物	274
4. 光学性能	275
4.1 折射率和光的色散	276
4.2 可见光的光子吸收和颜色特性	278
4.3 光子发射和发光	287
4.4 激光器	288
推荐读物	291
全书补充读物	291
图表来源	293

第一章 陶瓷材料的结构

固体几乎全部重要性能都起因于表征这一聚合状态的原子的空间分布（结构）和多原子团在宏观尺度上的构造（组织）。因此，有关固体的结构和组织等的知识，以及原子间键的本性，对于了解硅酸盐（陶瓷）材料的基本性能和掌握陶瓷材料的工艺原理是必不可少的。

由于原子和原子间键的本性与聚集状态关系不大，而这些本性又是普通化学和普通物理的课题，因而，在这本书里，我们将不做为重点。

固体的原子结构，可从晶体中的高度有序变化到几乎观察不到有序单元的无定形结构。在晶体中，原子、离子或其他微粒作规则排列，从而形成三维周期点阵。。然而，晶格概念所构成的模型仅与某些性质有关，因为我们感兴趣的固体的大多数性能依赖于由空间点阵代表的理想结构的缺陷。对此，在第一章的第1节中，我们将简要地涉及空间点阵，并结合键性作简化的描述。

陶瓷材料不仅可以以单晶的形式出现，而且也可以彼此或多或少地以完全无规则取向的小单晶（晶粒）的集合形式（多晶）出现。当晶粒的组成不同时，我们称之为多相材料。最初生产的陶瓷材料主要是多晶和多相材料。后来研制了若干单晶陶瓷材料，以适应电子和机械方面的需要。在电子器件中也很有用的是几乎完整的薄膜单晶。而对于那些要求机械强度相当高的应用场合，则需要几乎是完整的纤维单

晶（晶须）。

1. 原子和化学键的本性、晶体点阵

按照仅适合于氢原子的玻尔（Bohr）理论，氢原子中的电子仅仅可以具有确定的允许能级。换句话说，对于一个氢原子，存在若干允许能态，在没有发射和吸收辐射时，氢原子可以处于这些能态上。当电子改变它的能量时，它只能具有另一许可能级的能量。当电子跃迁到较高的能级时，吸收量子化能量，而当跌落到较低的能级时，则发射量子化能量。发射或吸收辐射的量子频率 ν 由下面关系给出：

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

式中 h 为普朗克（Planck）常数（ 6.62517×10^{-34} 焦·秒或 4.1303×10^{-15} 电子伏·秒）， E_1 、 E_2 分别为电子跃迁前、后的能量。

在玻尔模型中，电子在围绕原子核的轨道上运动，这些轨道允许的能量为：

$$E = \frac{-2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \quad (1-1)$$

式中 m 为质量； e 为电子电荷； n 是可以假设相继为 1、2、3、…… n 的量子数； ϵ_0 为自由空间的电容率。

现代原子结构的观点大大超过了玻尔的简单概念，并考虑到电子双重性的事实，即在某些环境下，电子可以表现微粒性，而在其他环境下，又表现出波动性。德布罗意（de Broglie）确认了电子的双重性后，可以把波动物理（波动力学）的概念应用于描述原子的电子行为。

认识电子波动特性的最重要结果之一是指出不可能同时

准确地测定电子运动有关的全部量，例如它们的位置、动量等数值（测不准原理）。

在考虑电子的动量 Δp 和坐标 Δl 测不准的情况下，对于三维直角坐标中的每一维，我们都有这样的关系， $\Delta p_i \cdot \Delta l_i \geq \textcircled{1} h$ ，而在考虑能量 ΔE 和时间 Δt 测不准的情况下，我们有 $\Delta E \cdot \Delta t \geq h \textcircled{2}$ 的关系。这样，测不准原理就使得人们不可能象玻尔理论那样认为其中的电子以准确已知的速度沿准确的预定轨道运动去描述原子模型。于是，我们不得不满足于求出电子在某一时刻某一体积元中出现的几率。这种几率可用薛定谔(Schrödinger)波动方程进行计算。薛定谔方程的数学解称为波函数。这些解可以用来建立电子以某一几率出现的空间区域的边界面。图 I -1 表示氢原子在某一能态时，电子出现的几率为95%的界面。因为它们的形状与玻尔模型中平面轨道相似，所以这些空间区域称为轨道。氢原子的基态用符号 $1s$ 表示，而符号 $2p$ 、 $3d$ 等等相应于氢原子电子的激发态。

为了估计氢原子中带负电荷的电子与带正电荷的原子核相互之间的静电作用，在波动力学中实际是引用库伦(Coulomb)定律。就此而论，对一个氢原子可接受的能量值的波动方程解导致类似于经典玻尔原子模型中的一组量子化能量。然而，仅仅对于一组确定的整数，即众所周知的量子数 n 、 l 和 m_l 的综合，才是可能的解。换言之，为了描述一个原子的状态，必须要有三个量子数而并非一个。这些量子数可看成是电子的“空间坐标”。

第一个量子数，用符号 n 表示，称为主量子数。在一级

① 原文为 $\geq$ 。——译注

② 原文为 $\geq -h$ 。——译校注

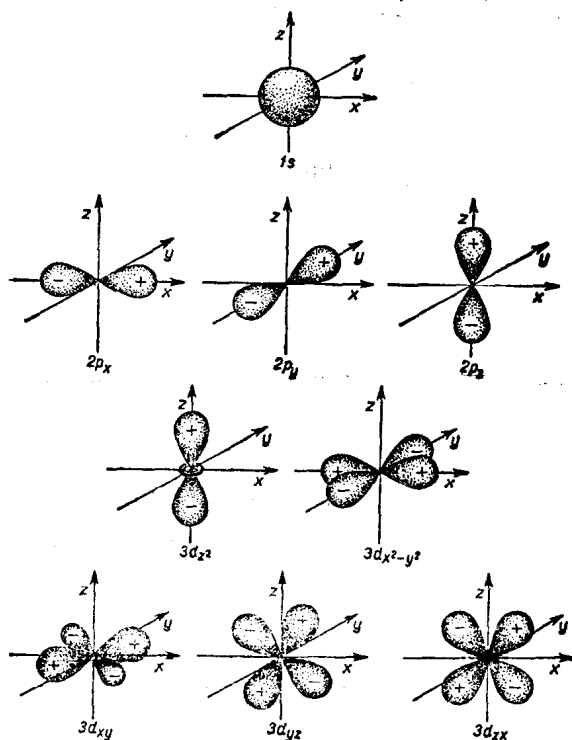


图 1-1 氢原子的原子轨道界面，这些区域相当于不同能态的氢原子的电子角度分布几率

近似中，氢原子的主量子数表征电子离原子核的平均距离，并且类似于玻尔模型中的单一量子数，在非相对论近似中，此主量子数还决定着当电子在不同轨道上时氢原子的能量差。主量子数 n 可取 1、2、3…… n 的值相应于 X 光谱中使用的 K、L、M 层。量子数 l 表征轨道的形状，称为角量子数。对于一个给定的 n 值，角量子数可取 0、1、2、3、

..... $n-1$ 的值，通常分别用字母 s, p, d, f 标注。能量相同的轨道称为简并。在非相对论近似中，对于一个给定的 n 值， s, p, d, f 轨道是简并的。波动方程的更精确的相对论解指出了 s, p, d, f 亚层的能量有微小的差别，并按这个顺序挨次增加。轨道进一步由第三量子数 m_l 表征， m_l 称为磁量子数，因为它关系到在外界磁场中电子云的取向。对于给定的 n 和 l ，量子数 m_l 可取 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 的值。在磁场中，具有相同 l 不同 m_l 的轨道具有不同能量。

为了描述一个原子的电子组态，惯常的做法是：在主量子数 ($1, 2, 3 \dots n$) 后面接写角量子数 l 的字母符号 (即 s, p, d, f)，再把由这两个量子数组合决定的电子数当作字母符号的指数写出。例如符号 $2p^6$ 表示由量子数 $n=2, l=1$ 所表征的 6 个电子。它们可以分布在三个轨道上：($n=2, l=1, m_l=-1$)，($n=2, l=1, m_l=0$) 和 ($n=2, l=1, m_l=+1$)。

电子在特定轨道上的分布，特别是在未激发 (基) 态的轨道分布由泡里 (Pauli) 不相容原理决定，此原理是从原子光谱分析推导得出的。据此，由一组量子数 n, l, m_l 所表征的每一条轨道，仅能被两个电子占有，并且这两个电子的自旋必须相反，这种自旋用第四个量子数 n_s 描述，它的数值只能是 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。为了精确地确定轨道上的电子分布，

应用也是从原子光谱分析推导出来的洪德 (Hund) 定则。因为自旋的概念和洪德定则对于陶瓷材料的磁性能和光学性能很重要，所以在第三章 3.7 节进行比较详细的论述。

波动方程能决定任何多电子原子的电子轨道以及这些轨道的能量数值，而不论原子的电子结构如何复杂。对于较轻

的原子，其电子轨道很类似于氢原子的电子轨道。在其他的多电子原子中，某一轨道的能量不仅依赖于主量子数 n ，而且与量子数 l 也有点关系。对于某一 n 值， s 轨道具有的能量最低，而 p 、 d 轨道的能量较高。为了描述多电子原子，使用量子数 L 、 S 和 J 来分别表征总角动量、总自旋以及它们二者之和。有关 L 、 S 和 J 的应用将在第三章 3.7 节中叙述。

能量的量子化，连同泡里不相容原理和洪德定则，可使人了解各种元素在化合物中的成键能力。只有最外层轨道上的电子即价电子参与化学键。

仅仅当每个原子获得稳定的电子组态时才形成永久性的结合。如果把讨论范围限于周期表的主族元素，那末，这些元素最稳定的电子组态对应于惰性气体原子的电子组态。

成键方法之一是电子从一种元素的原子转移到另一种元素的原子上，以致两个原子呈现惰性气体的组态。这样就形成了离子（即带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子），它们通过相反电荷的静电引力相互作用。这种相互作用称为离子键。维持两个原子在一起的力来自随两个原子（离子）的靠近而降低的能量。然而，它们的靠近是有限度的；当两个原子（离子）的轨道开始重叠时，产生相当大的斥力。因此，形成这种键的原子（离子）处于引力和斥力相等的平衡位置。

由离子构成的晶态化合物称为离子晶体。静电引力均匀地在所有方向起作用，其大小取决于离子间的距离和每个离子的电荷量。在典型的离子性结构中，每个阳离子被尽可能多的阴离子包围。对于一级近似来说，包围阳离子的阴离子数由阳离子与阴离子的半径比决定。严格地说，离子晶体仅

由碱金属的某些卤化物形成。尽管如此，对于一级近似来说，我们也可以把陶瓷中相当广泛的重要晶态化合物看做离子晶体。

原子间键的第二种极限类型是共价键，其单纯形式主要出现在非金属原子间，如氢、氮、氧、碳、氟、氯，并且一般地出现在具有性质相似的原子间，例如属于周期表的同族原子间，或者邻族原子间。按照目前盛行的观点，由成键原子共同占有某些电子而形成共价键。更准确地说，电子的共同占有意味着共用电子的最大几率密度限制在两原子间的相同空间。这就把这种状态与孤立原子的状态区别开来，后者的电子最大几率密度出现在紧靠原子实处。如果假定键合电子所处的（分子）轨道与未参与结合的孤立原子的轨道相比仅稍有变形，那么我们可以说，共价键是原子的电子轨道发生重叠的结果。因此，以这种方式形成的共价键是按照重叠轨道的方向取向的。这种取向性把共价键和纯离子键区别开来。除了轨道的空间取向和形状外，轨道重叠的可能性也被泡里不相容原理所限制。仅当电子具有不同的自旋时，在相同的空间区域才可能存在两个或更多的电子。因此，全充满的轨道不能重叠，而当每个成键原子至少有一个轨道是半充满时，则可能形成牢固的共价键。共价键的形成，伴随着轨道的重叠，导致系统能量大大降低。

在上述两类极端的键之间，存在许多中间类型，它们的电子由典型的离子中的排布逐渐变化到共价键所特有的排布。键的离子性程度可利用电负性的概念[鲍林(Pauling)等。]作半经验的估计；这个概念的重新定义是果尔里希(Görlich)提出的。电负性是价电子被正原子实吸引的强度衡量，即原子核与所有的非价电子对价电子吸引强度的衡量。

在果尔里希的解释中，电负性的量度为 $\log \varphi \cdot p$ ， φ 为卡特利奇（Cartledge）离子电位，即离子的有效电荷与离子半径之商， p 为电荷屏蔽失效系数。显然，电负性显著不同的元素间的结合是离子性的，而具有相近电负性的原子间的结合本质上是共价性的。

原子间键的第三个主要类型是金属键，它起因于成键电子的轨道扩展到整个晶体。在极端情况下，价电子可能不属于一个或两个原子，而是属于整个晶体。虽然金属键相当重要，但我们仅限于对金属键的本质作简单介绍，因为在陶瓷材料中仅第一和第二类键——离子键和共价键是重要的。

除上述的一级键（其出现伴随着电子能量的巨大降低，因而为强键）外，还有能量降低较少的二级键。这种键的生成是由于波动着的偶极矩（色散力）吸引。这种键即众所周知的范德华键。

二级键的典型例子是氢键。正离子 H^+ （氢核）比其他原子或离子小约十万倍。氢核的集中电场强烈地使阴离子变形，特别使氧负离子变形。因为氢核的尺寸小，它仅能联结两个阴离子。这样的两个阴离子间的距离小于通过范德瓦尔斯力彼此吸引的两个负离子之间的距离。这就是说，氢键强于典型的范德瓦尔斯键。最常形成的氢键是在强电负性原子之间，如O、N和OH、 NH_2 基团的质子等等。

在理想化的近似中，晶体结构基元（陶瓷晶体中的结构基元通常是离子或原子）构成三维周期点阵。因此，在这一节里我们也将讨论点阵的基本特点。因为点阵在空间是周期性的，那末它必须由一套结构基元（结点）组成，该基元可以在空间通过简单的平移彼此重复。这些结构基元称为单位晶胞。图 I-2 示出一个单位晶胞的例子，它相当于金红石

TiO_2 晶体点阵的理想图形。在图 I-2 中，圆圈表示钛和氧原子的位置，这个晶胞由形成多面体的线段围成。与晶胞相联系的多面体比晶胞本身更容易对结晶点阵进行几何分类。

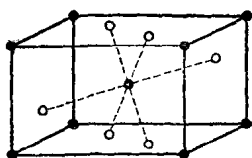


图 I-2 全红石 (TiO_2) 结构

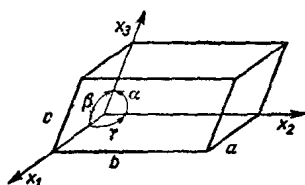


图 I-3 三斜棱柱，由它可以推出不同晶胞的多面体类型

按照晶格的几何形状进行分类，我们先确定它是属于哪类晶系。适合这个要求的坐标系可以由围成晶胞的多面体来决定。这个坐标系的轴 x_1 、 x_2 、 x_3 平行于多面体的棱，按照惯例，对结构作这样的透视投影图：指向观察者的轴为 x_1 ，从左边指向右边的轴为 x_2 ，垂直的轴为 x_3 。这个系统的单位长度是相应于多面体的棱长 a 、 b 和 c 。这些轴称为晶轴，以区别于其他情况下使用的直角坐标系。

多数的晶系可从图 I-3 所示的多面体通过改变特定棱长比和棱间夹角来获得(表 I-1)。在每个晶系中都有若干种确定结点位置的方法。例如，在立方晶系中，我们可以设想一种最简单点阵，其中的结点仅位于多面体（此处为立方体）的顶角上，这样的晶胞称为原胞（ P ）。我们还可以进一步设想一种点阵，其中的结点除出现在多面体的顶角外，还出现在多面体的中心，这样的点阵称为体心点阵（ I ）。在多面体表面中心有附加结点的点阵称为面心点阵（ F ）。由这

种方法推出的所有可能的点阵[称为布拉维(Bravais)点阵]的几何图形示于图 I-4。从图可以看出,在单斜和四方晶系中,除 P 、 I 和 F 型点阵外,还有在 (001) 面上出现底心的点阵(C)。

晶体点阵的结晶学分类

表 I-1

晶系	晶轴的选择	晶轴的单位长度	晶轴的夹角
立方	三轴相互垂直	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
三方 (六方)	在一晶面上两(三)轴等长,且垂直于第三(第四)轴	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
四方	三轴相互垂直,主轴 c 较其余两轴长 ^①	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
斜方	不等长的三轴相互垂直	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜	三不等轴其一垂直于其余两轴构成的平面	$a \neq b \neq c$	$\beta = \gamma = 90^\circ$ $\alpha \neq 90^\circ$
三斜	三不等轴彼此形成斜角	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

① 其实属四方晶系的黑体不一定要求 c 轴长度大于 $a(b)$ 轴,如金红石就是 $c < a(=b)$ 的例子。——校注

由若干结点形成的平面是用该平面在结晶轴上的截距长度的倒数表示。而截距的长度是以单位晶胞多面体的相应棱长作为单位来表示。然后,将倒数简化成具有相同比例的三个最小整数。例如,某平面在 x_1 、 x_2 、 x_3 三个轴上的截距分别为 $-\frac{1}{3}a$ 、 $-\frac{1}{3}b$ 和 ∞ (见图 I-5),则此平面表示为 (330) 。如果不同的平行面具有相同的结点构型,而且目的只为指出面的取向,那末用最大公因子除所有的三个倒

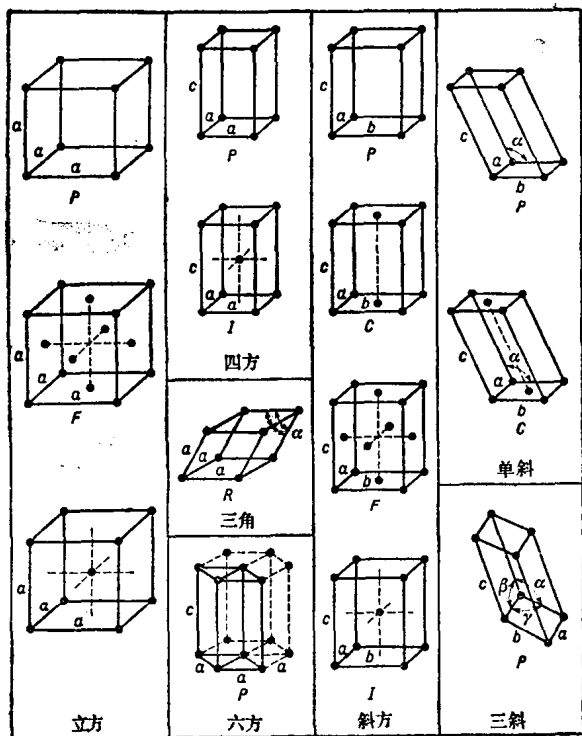


图 I-4 布拉维格子

大写字母表示单位晶胞的类型

P—原胞；C—底心；F—面心；I—体心；R—原始棱形

数。这样 (330)、(220) 和 (110) 面全都可以表示为 (110) 面。当平面与负轴相交时，则在数字的上面加写负号表示，如 $(\bar{1}10)$ 。圆括号内的数字 (hkl) 称为米勒 (Miller) 指数。对称性高的晶体有时在彼此不平行的平面上也具有相同的结构。这些平面定义为结晶学等同面，例如立方结构中的

(100)、(010)和(001)面(见图 I-5)。等同晶面,用其中一个晶面的指数代入表示:例如{100}表示(100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$)和($00\bar{1}$)晶面,即立方体的六个面。

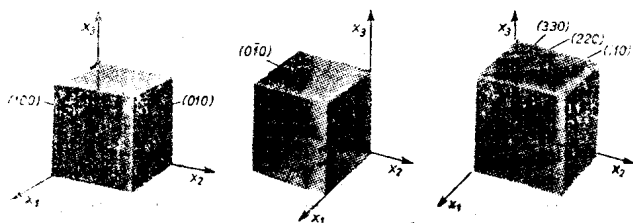


图 I-5 某些晶面的米勒指数

在六方晶系中有四个轴,因此用四个指数($hkil$)来表示晶面。由于 h 、 k 和 i 间的必然关系,等式 $i = -(h + k)$ 总是成立的。

晶体中的方向由沿三(四)个晶轴(沿着 x_1 、 x_2 、 x_3 平移)的矢量分量来确定。用这种方法,两结点间的矢量可以写成

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1-2)$$

$\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$ 分别为沿 x_1 、 x_2 和 x_3 轴的矢量,其值等于构成单位晶胞的多面体的棱长。

晶向以 $[uvw]$ 表示(u 、 v 和 w 简约成没有公因数的整数),例如,在立方晶系中,当坐标的原点选在构成单位晶胞的多面体顶点时,多面体的对角线表示为 $[111]$ (见图

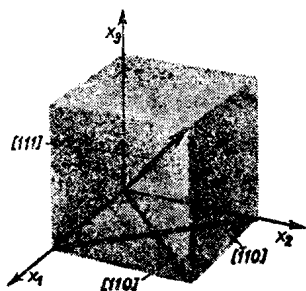


图 I-6 一些点阵方向的指数

胞的多面体顶点时,多面体的对角线表示为 $[111]$ (见图