

陶 瓷 学

(上册：基本理论及重要性质)

〔联邦德国〕 H·萨尔满, H·舒尔兹 著

黄 照 柏 译

轻工业出版社

第一章 前 言

人类最初使用的工具是用天然材料，如木石之类制造的。约在万年以前，人们发现某些泥土容易塑造成形而且经过煅烧后变得十分牢固。第一种人工材料，陶瓷就是这样制成的。陶瓷材料能够迅速发展，主要是由于这些泥土随处都有，而且其中有些烧成性能很好。本书后面的章节中将详细介绍这方面的情况。

从陶瓷材料的组成也可说明其原料来源。例如某种砖与地壳的组成对比，如表 1 所示。虽然两种组成之间没有什么直接联系。可从表中看出，制砖不需要用比较稀少的元素。许多别的陶瓷制品也与此类似。

表 1 地壳中最常见的元素与一种砖的组成

元 素	以重量%表示的含量	
	地 壳 中	砖 中
O	49.4	48.8
Si	25.8	30.3
Al	7.5	11.3
Fe	4.7	2.1
Ca	3.4	3.3
Na	2.6	0.5
K	2.4	2.0
Mg	1.9	1.1
H	0.9	—
Ti	0.6	0.6
总 和	99.2	100.0

陶瓷这一概念的含义从上面极其简短的话中已可略知一二。

哈泽 (Haase) ^[176] 将这种材料理解为“用粉状原料成形后在高温作用下硬化而形成的制品。”

既然将陶瓷作为一种材料看待,就容易理解,亨尼克 (Henricke) ^[198] 摘出的德国陶瓷协会的名词讨论会决议中的一段话:

“陶瓷是化学工业或化学生产工艺的一个分枝,包括陶瓷材料的制造以及进一步加工成陶瓷制品。陶瓷材料属于无机非金属材料,难溶于水,最少含30%结晶体。一般是在室温中将原料成形通过800℃以上的高温处理,以获得这种材料的典型性质。有时也在高温下成形,甚至可经过熔化及析晶等过程。”

上面是从制造工艺出发提出的比较详细的定义。可以想到,陶瓷是多种多样的,很难用简短的词句加以概括。这段话中,可以说已指出所有的主要特点。必须注意,科学技术的发展必然对陶瓷这个范围产生作用,开发出新的领域,突破旧的界限而向别的产品范围过渡。

前面提出的定义指出,陶瓷材料不仅是非金属的无机固体物质,而且部分或全部是结晶体。最后面一项是美国资料指的“Ceramics”中没有提出的。如金格里 (Kingery) ^[248] 有这样一段:“我们将陶瓷 (Ceramics) 定义为一种固体物的制造及使用的艺术和学科,这种固体物的主要成分,而且大部分包含的是无机非金属物质。”将传统陶瓷与玻璃、无机胶粘剂(水泥、石灰、石膏)放一起来研究,也有一定的道理。

对陶瓷这个领域进入深入细致的科学研究是从19世纪末才开始的。取得的成果不仅改善了制品的质量及工艺,还开发了新型材料及新的制造工艺。基础理论的加强是获得上述成果的重要方面,这里包括从固体物质的结构,化学结合情况,制造工艺中从原料到成品的有关平衡、反应速度,也就是化学动力学问题、热力学也可帮助解决许多重要问题。本书就是按这些内容编排的。上册

中先讨论这些物理化学基本理论以及陶瓷的一些重要性质。下册中将接着介绍泥料的制备过程和进一步加工。最后分专题讨论各种类型的陶瓷材料。

由于篇幅所限,不可能将所有问题都详细介绍。从大量文献中也只能选择一些供读者作深入研究时查阅,如〔107〕、〔207〕、〔248〕这三本书是关于基础理论的。其他参考文献将在后面有关章节中列举。到1974年为止有1000种以上直接与陶瓷有关的书籍出版,从大量的期刊中也可看到陶瓷的发展情况。还有大量的国内和国际的专题会议资料可供参考。这些资料多半收集在某些丛书中,如1964年以来出版的“英国陶瓷业的发展”,1962年以来出版的“陶瓷科学”等。

目 录

第一章	前 言	(1)
第二章	结 构	(4)
2.1	各种结合键	(4)
2.1.1	原子键	(5)
2.1.2	离子键	(6)
2.1.3	金属键	(6)
2.1.4	范德华键	(6)
2.1.5	其他结合方式	(7)
2.1.6	离子半径——配位数	(10)
2.1.7	硅酸盐的结合键	(17)
2.2	晶 体	(21)
2.2.1	结晶学的基本理论	(21)
2.2.2	晶格类型	(24)
2.2.3	晶格能	(32)
2.2.4	与理想有序结构的偏离	(35)
2.2.5	硅酸盐	(39)
2.2.5.1	硅酸盐的分类	(41)
2.2.5.2	稳定性的判据	(46)
2.2.5.3	SiO ₂ 的几种重要晶型	(47)
2.2.5.4	主要的层状结构硅酸盐	(53)
2.2.5.5	其他陶瓷中重要的硅酸盐	(76)
2.2.5.6	同晶型及模拟结构	(89)
2.3	非晶态固体	(91)
2.3.1	玻璃态及无定形	(92)
2.3.2	玻璃	(94)
2.3.2.1	玻璃的结构	(95)

2.3.2.2 玻璃的性质.....	(100)
2.4 表面——界面.....	(109)
2.4.1 表面的结合键及性质.....	(109)
2.4.2 表面张力——表面能.....	(111)
2.4.3 界面张力.....	(114)
2.4.4 弯曲的表面.....	(121)
2.4.5 表面积的测定.....	(123)
2.4.6 粒度的测定.....	(130)
2.5 构造.....	(138)
2.5.1 概念和基本原理.....	(139)
2.5.2 研究方法.....	(140)
2.5.3 立体学.....	(143)
2.5.4 气孔率.....	(147)
第三章 热化学	(154)
3.1 热力学.....	(154)
3.1.1 热力学方程.....	(154)
3.1.2 计算举例.....	(160)
3.2 平衡.....	(168)
3.2.1 相律.....	(169)
3.2.2 相图.....	(174)
3.2.3 不平衡.....	(196)
3.3 动力学.....	(196)
3.3.1 熔化与结晶.....	(197)
3.3.2 扩散.....	(200)
3.3.3 化学反应.....	(207)
3.3.4 烧结.....	(213)
3.3.4.1 没有液相的烧结.....	(215)
3.3.4.2 带有液相的烧结.....	(229)
3.3.4.3 加压烧结.....	(235)

3.3.4.4 反应烧结	(237)
第四章 陶瓷中的重要系统	(239)
4.1 一元系统	(239)
4.1.1 SiO_2	(240)
4.1.2 Al_2O_3	(250)
4.1.3 H_2O	(253)
4.2 二元系统	(258)
4.2.1 SiO_2 - Al_2O_3	(258)
4.2.2 SiO_2 - R_2O	(263)
4.2.3 SiO_2 - RO	(264)
4.2.4 含 H_2O 的二元系统	(265)
4.3 三元系统	(269)
4.3.1 K_2O - Al_2O_3 - SiO_2	(269)
4.3.2 Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2	(271)
4.3.3 Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2	(271)
4.3.4 MgO - Al_2O_3 - SiO_2	(274)
4.3.5 H_2O - Al_2O_3 - SiO_2 , H_2O - MgO - SiO_2	(275)
4.4 长石	(288)
第五章 性质	(291)
5.1 热性质	(291)
5.1.1 热膨胀	(293)
5.1.2 热传导	(296)
5.2 机械性质	(300)
5.2.1 弹性	(301)
5.2.2 机械强度	(305)
5.2.3 高温条件下的情况	(315)
5.2.4 温度急剧变化时的情况	(321)
5.2.5 硬度——磨损	(329)

5.3 电性能	(331)
5.3.1 导电性	(332)
5.3.2 介电性	(338)
5.4 磁性质	(342)
5.5 光学性质	(350)
5.6 化学性质	(353)
文献目录	(358)

第一章 前 言

人类最初使用的工具是用天然材料，如木石之类制造的。约在万年以前，人们发现某些泥土容易塑造成形而且经过煅烧后变得十分牢固。第一种人工材料，陶瓷就是这样制成的。陶瓷材料能够迅速发展，主要是由于这些泥土随处都有，而且其中有些烧成性能很好。本书后面的章节中将详细介绍这方面的情况。

从陶瓷材料的组成也可说明其原料来源。例如某种砖与地壳的组成对比，如表 1 所示。虽然两种组成之间没有什么直接联系。可从表中看出，制砖不需要用比较稀少的元素。许多别的陶瓷制品也与此类似。

表 1 地壳中最常见的元素与一种砖的组成

元 素	以重量%表示的含量	
	地 壳 中	砖 中
O	49.4	48.8
Si	25.8	30.3
Al	7.5	11.3
Fe	4.7	2.1
Ca	3.4	3.3
Na	2.6	0.5
K	2.4	2.0
Mg	1.9	1.1
H	0.9	—
Ti	0.6	0.6
总 和	99.2	100.0

陶瓷这一概念的含义从上面极其简短的话中已可略知一二。

哈泽 (Haase) ^[178] 将这种材料理解为“用粉状原料成形后在高温作用下硬化而形成的制品。”

既然将陶瓷作为一种材料看待,就容易理解,亨尼克 (Henricke) ^[198] 摘出的德国陶瓷协会的名词讨论会决议中的一段话:

“陶瓷是化学工业或化学生产工艺的一个分枝,包括陶瓷材料的制造以及进一步加工成陶瓷制品。陶瓷材料属于无机非金属材料,难溶于水,最少含30%结晶体。一般是在室温中将原料成形通过800℃以上的高温处理,以获得这种材料的典型性质。有时也在高温下成形,甚至可经过熔化及析晶等过程。”

上面是从制造工艺出发提出的比较详细的定义。可以想到,陶瓷是多种多样的,很难用简短的词句加以概括。这段话中,可以说已指出所有的主要特点。必须注意,科学技术的发展必然对陶瓷这个范围产生作用,开发出新的领域,突破旧的界限而向别的产品范围过渡。

前面提出的定义指出,陶瓷材料不仅是非金属的无机固体物质,而且部分或全部是结晶体。最后面一项是美国资料指的“Ceramics”中没有提出的。如金格里 (Kingery) ^[248] 有这样一段:“我们将陶瓷 (Ceramics) 定义为一种固体物的制造及使用的艺术和学科,这种固体物的主要成分,而且大部分包含的是无机非金属物质。”将传统陶瓷与玻璃、无机胶粘剂(水泥、石灰、石膏)放一起来研究,也有一定的道理。

对陶瓷这个领域进入深入细致的科学研究是从19世纪末才开始的。取得的成果不仅改善了制品的质量及工艺,还开发了新型材料及新的制造工艺。基础理论的加强是获得上述成果的重要方面,这里包括从固体物质的结构,化学结合情况,制造工艺中从原料到成品的有关平衡,反应速度,也就是化学动力学问题、热力学也可帮助解决许多重要问题。本书就是按这些内容编排的。上册

中先讨论这些物理化学基本理论以及陶瓷的一些重要性质。下册中将接着介绍泥料的制备过程和进一步加工。最后分专题讨论各种类型的陶瓷材料。

由于篇幅所限,不可能将所有问题都详细介绍。从大量文献中也只能选择一些供读者作深入研究时查阅,如〔107〕、〔207〕、〔248〕这三本书是关于基础理论的。其他参考文献将在后面有关章节中列举。到1974年为止有1000种以上直接与陶瓷有关的书籍出版,从大量的期刊中也可看到陶瓷的发展情况。还有大量的国内和国际的专题会议资料可供参考。这些资料多半收集在某些丛书中,如1964年以来出版的“英国陶瓷业的发展”,1962年以来出版的“陶瓷科学”等。

第二章 结 构

固态物质有结晶形的及非晶形的。结构均一的物体内部不存在颗粒边界，单晶体或玻璃体可以作为代表。组成固体的各元素的空间位置是相对固定的，自由活动范围极小。其间化学结合键的种类决定元素间的相互作用情况。而物体的结构则由各元素的空间排列情况表示。

陶瓷制品几乎都是非均一性结构。它们由许多同一的或不同的晶体组成。晶体周围通常被玻璃体包围。有时不含有气孔。这些组分的数量、类型以及相对的排列情况称为物体的构造或显微结构（2.5节）。制品的某些性质与这些构造密切相关。

2.1 各种结合键

物质由原子组成。由一种原子组成的物质称为元素，而化合物则由几种不同的原子组成。

原子有一个带正电荷的核，核的周围是带负电荷的电子。核的电荷数与电子数相同，这个数字就是原子的序数。电子处于一定的能态，波耳(Bohr)用原子模型将这种情况加以形象化。量子力学已证明了模型的主要部分，而且阐述得更细致了。以此为根据才有可能给出各电子分布的或然规律。下面概括地作一些简单介绍。

电子在核周围分成好几层，从最内一层起将各层电子顺序用字母K、L、M、N…表示，并将它们的主量子数定为 $n=1, 2, 3, 4\cdots$ 。电子的角动量对化学键是很重要的，用两个副量子数标志： $l=0, 1, 2, \cdots, (n-1)$ 及 $m=-l, (-l+1), \cdots, (+l-1), +l$ 。近来将这些能态称为轨道，每一轨道上可被两个自旋方

向不同的电子占据。 $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 的电子分别以 $s, p, d, f, g, \dots$ 表示。每一电子层只有一个 s 轨道。 K 层完全被这一轨道所占据。从 L 层起加上 3 个 p 轨道。从 M 层起加上 5 个 d 轨道等等。这样一个完整的 K 层, L 层, M 层分别含有 2 个, 8 个, 18 个电子。并将其分别命名为氦层, 氖层及氩层。因为这些元素具有这种完整的外电子层。元素的电子排列情况用以下方法表示: 在主量子数 n 后面写出表示副量子数 l 的字母, 再在字母的右上角注明占据这种轨道的电子数。例如钾的电子排列可写成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$, 即在 K 、 L 、 M 各层各有 2 个 s 电子, N 层有一个 s 电子, 在 L 及 M 层各有 6 个 p 电子。

周期表中各元素电子层的结构可归纳成若干法则, 在有关教科书中详细论述。总的倾向是尽可能形成稳定的电子结构, 通常是八个电子的电子层, 最外层的电子数决定元素的化学特征。例如碱金属元素最外层有一个 s 电子, 碱土金属元素最外层有 2 个 s 电子, 而惰性气体的最外电子层是饱和的。这就是碱金属元素及碱土金属元素具有高度的反应能力而惰性气体则具有化学惰性的原因。

2.1.1 原子键

如果元素自己不能单独形成稳定的电子结构, 就会倾向于由两个原子的电子共同配合成电子对, 也就是结合成键来达到稳定。这种化学键称为原子键、共价键或等极键。这里必须注意, s 轨道是球对称的, 可在任何方向形成键。而三个 p 轨道是按直角坐标的三个轴方向排列, 形成的键角也是 90° 。但由于别的影响, 有时也会偏移, 例如 H_2O 的键角为 104.5° 。

共价键的形成要求轨道上只有一个电子。纯共价键主要在有机化合物中出现。碳原子在基态时, 价层(最外层)中 $2s$ 及 $2p$ 轨道上各有电子, 也就是 s 轨道上是饱和的。但在一般情况下, 碳原子并不是在基态, 而是 $2s$ 轨道上的一个电子已被激化上升到

2p轨道上。电子的排列情况变为 $1s^2 2s 2p^3$ 。用量子力学计算出, 这种状态以四个轨道的电子均匀分布在四面体的角上时键的结合力最强。这种现象叫做原子轨道杂化。这里形成的是 sp^3 杂化, 在硅化合物中也有重要作用。

2.1.2 离子键

钠原子的最外电子层只有一个电子, 而氯原子的最外电子层则缺少一个电子。让钠原子的单独电子进入氯原子的电子层, 两个原子的电子层都成为惰性气体型的结构而使共同组成的系统获得能量。从而形成了具有氖型电子层带一个正电荷的钠离子和具有氩型电子层带有一个负电荷的氯离子。多价的离子也由这种方式形成。带正电荷的离子称为阳离子。带负电荷的离子称为阴离子。

按照库伦法则, 通过电子交换所形成的带不同电荷的离子互相吸引而产生离子键。离子周围的力场是球对称的, 因而离子键没有方向性。

2.1.3 金属键

原子键与离子键的存在与物质的积聚状态无关, 而金属键则只限于凝聚状态(固态)下形成。它的特点是: 具有键作用的电子并不固定在一定的原子上, 而是可以多少在金属格子之间自由活动。格子由离子化了的金属原子构成, 电子起到将它们结合的键作用。这种键也是球对称的, 因而没有方向性。

在陶瓷中金属键没有多大意义。从自由活动的电子可以解释金属具有高度导电能力与一般陶瓷的绝缘性能的原因。半导体则处于两者之间, 它也是陶瓷中的重要成员。

2.1.4 范德华键

原子、离子及分子的电荷并不固定在一定的部位上。当它们互相接近时, 电荷就发生偏移而诱导为偶极子, 通过诱导而产生

的力也会形成一种结合键。如果分子原来就含有偶极子，人们也称为偶极子间的吸引力。通过精密测定，邻近的原子、离子和分子之间一般都通过比较自由的电子互相作用。由此而产生的吸引力称为弥散力（或色散力）。

上述的结合键称为范德华键，它也可能在中性原子或分子之间形成。与前面所述各种键对比，它的作用力是很小的。这也是某些晶体（由惰性气体和许多有机化合物形成的晶体）的熔点很低的原因之一。

2.1.5 其他结合方式

上述各种键都是些极端形式，通常很少单独出现或者根本不单独存在。一般情况下都是多种键混合而同时存在，人们称它是各种键的共振，形成一种共振能，使系统更趋于稳定，也就是能量更少。这种混合键也称为键的杂化。一般说这种过渡是连续的。陶瓷中由离子键到原子键的过渡特别引起了人们的注意。

离子是由球形电子壳包围的带正电荷的核构成。如果一个离子的近旁有一个正电场很强的离子，前者的电子壳就会被后者所吸引而变形或极化。法扬斯（Fajans）对这种极化现象或变形情况进行过研究。从他的研究结果可得出：阴离子较阳离子易于极化。较大的阴离子的极化程度也比较大。阳离子愈小，电荷愈大。它的极化作用也愈强。一般说，具有惰性气体型电子外层的阳离子，它的极化能力要较具有不饱和的电子外层的阳离子要小些。

纯离子键的离子是球形的，也就是没有变形。随着变形程度的增大，原子键的成分也逐渐增大，直到形成纯原子键，即共同电子对结合的形式。这就是对混合键的形象说明。图1示出氧与四价阳离子结合情况的例子。图中线条的粗细表示所占成分的大小。Th-O结合键基本上属于纯离子键的类型。随着阳离子的半径减小而变形逐渐增大，直到C-O结合键实际上已属于纯原子

键类型。

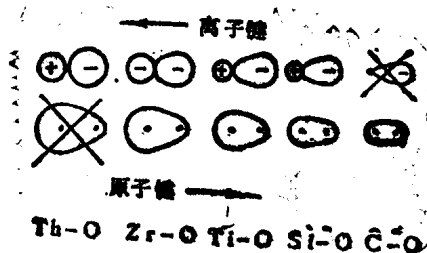


图1 原子键与离子键之间的过渡情况示意图

鲍林 (Pauling) 给出了表2中列出的电负性, 可用这些简单参数来计算离子键所占成分的大小。在鲍林的著作中^[248]还可查到过渡金属元素的数据, 它们在1.1到2.4之间。从电负性的差数 Δx 可按表3得出离子键所占的比数。值得注意的是, Si-O的结合情况下是原子键及离子键约各占半数, 后面还要讨论(2.1.7节)。图1中列举的由Th-O到C-O所占的离子键百分比顺序为70, 67, 63, 51, 22。

鲍林给出的电负性数据已经过多次修改并已发现电负性差额大于2.0时, 离子键成分的增加较表3给出的要大, 鲍林的著作中也曾提出过这样的看法。

离子中氢离子 H^+ 占有比较特殊的位置。由于它没有电子外壳, 可以靠近到别的原子的电子外壳上。如果后者具有强大的电负性, 例如氧或氟, 将主要形成离子键。而且氢离子还可能与另一个电负性强的原子结合。这种特殊的结合方式称为氢键。按照反应 $X-H+Y \rightarrow X-H \cdots Y$ 出现的结合能约为 20 kJ/mol , 是很小的, 但在许多情况下却具有重要的作用。例如水 H_2O 在室温中液化就是氢键的作用。又如, 许多含OH晶体内部的结合以及水蒸气的吸附作用也是通过氢键来实现。

关于氢键还须注意一个特点, 氢原子总是与两个被它结合的原子之一靠近一些, 写成: $O-H \cdots O$ 。这种键一般是直线结

表 2 几种元素的电负性

元 素	电 负 性 χ	元 素	电 负 性 χ
H	2.1	Sn	1.8
Li	1.0	Pb	1.8
Na	0.9	N	3.0
K	0.8	P	2.1
Rb	0.8	As	2.0
Cs	0.7	Sb	1.9
Be	1.5	O	3.5
Mg	1.2	S	2.5
Ca	1.0	Se	2.4
Sr	1.0	Te	2.1
Ba	0.9	F	4.0
B	2.0	Cl	3.0
Al	1.5	Br	2.8
C	2.5	I	2.5
Si	1.8		

表 3 单一结合时的电负性差额与离子键所占比例

$\Delta \chi$	离子键所占百分比 %	$\Delta \chi$	离子键所占百分比 %
0.2	1	1.8	55
0.4	4	2.0	63
0.6	9	2.2	70
0.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

合。可认为氢原子的配位数为2,因为这是氢的最大配位数, 它不