

陶瓷物理及化学原理

中国建筑工程工业出版社

陶瓷物理及化学原理

修订第五版

H·舒尔兹 编

黄照柏 译

中国建筑工业出版社

原书(德文)是H·舒尔兹根据H·沙尔曼的同名著作第四版重新编排后于1968年作为第五版发行。本书以该版为依据作了部分删节后译出。

本书着重从基础理论方面对陶瓷的物质结构与物质系统、原料的性质、制造过程、陶瓷材料的性质及检验方法进行了较全面的阐述,书末附有详细文献索引。本书适合从事陶瓷生产和科研的技术人员阅读。

« DIE PHYSIKALISCHEN UND
CHEMISCHEN GRUNDLAGEN DER KERAMIK »
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1968

陶瓷物理及化学原理

修订第五版

黄照柏 译

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

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 13 1/8 字数: 346 千字

1975年8月第一版 1975年8月第一次印刷

印数: 1—5,060 册 定价: 1.30 元

统一书号: 15040·3219

目 录

第一章 绪论	1
第二章 结构	3
第一节 各种结合键	3
1. 原子键	4
2. 离子键	5
3. 金属键	5
4. 范德华键	5
5. 其他结合方式	6
6. 离子半径——配位数	8
7. 硅酸盐的结合键	12
第二节 晶体	16
1. 结晶学的基本理论	16
2. 晶格类型	19
3. 晶格能	25
4. 实际晶体结构与理想结构的差别	28
5. 硅酸盐	31
(一) 结构规律	31
(二) 硅酸盐的分类	32
(三) SiO_2 的几种重要晶形	37
(四) 主要的层状结构硅酸盐	42
(五) 其他陶瓷上重要的硅酸盐	61
(六) 同晶形及模拟结构	69
第三节 非晶体	71
1. 非晶态固体	71
2. 玻璃	73
(一) 玻璃的结构	73
(二) 玻璃的性质	77

第四节	表面	84
1.	表面的结合键及其性质	84
2.	表面张力——表面能	85
3.	界面张力	88
4.	弯曲的表面	92
5.	表面积的测定	94
6.	粒度的测定	98
第五节	构造	103
1.	固态组成分的检查	103
2.	气孔的检查	104
第三章	热化学	107
第一节	热力学	107
1.	热力学方程	107
2.	计算举例	111
第二节	平衡	119
1.	相律	119
2.	相图	122
3.	不平衡	137
第三节	动力学	137
1.	熔化及结晶	137
2.	扩散	140
3.	化学反应	144
4.	烧结	148
(一)	没有液相的烧结	148
(二)	带有液相的烧结	157
(三)	加压烧结	160
第四章	陶瓷中的重要系统	163
第一节	一元系统	163
1.	SiO_2	163
2.	Al_2O_3	172
3.	H_2O	174
第二节	二元系统	178

1. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	178
2. $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$	181
3. $\text{SiO}_2\text{-RO}$	182
4. 含 H_2O 的二元系统	184
第三节 三元系统	187
1. $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	188
2. $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	189
3. $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	189
4. 长石	191
5. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	193
6. $\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2, \text{H}_2\text{O-MgO-SiO}_2$	195
第五章 从原料到成品	210
第一节 原料	210
1. 可塑性原料	210
2. 弱塑性原料	211
3. 非塑性原料	212
4. 研磨	215
第二节 陶瓷泥料的性质	217
1. 流变学基础	217
2. 可塑性	221
3. 液化——泥浆	230
4. 触变	233
第三节 成型	236
1. 可塑法成型	237
2. 注浆法	238
3. 压制法	241
第四节 干燥	243
1. 水分排出——收缩	243
2. 干坯强度	247
3. 泥料的“复原”	250
第五节 煅烧	250
1. 煅烧过程中的各种变化	250

2. 玻璃相	258
3. 煅烧情况的分析	259
4. 窑炉气氛的影响	266
5. 烧成后的颜色	268
第六节 覆盖土(化装土)及釉	270
1. 覆盖土	270
2. 釉	271
(一) 组成	271
(二) 釉烧	273
(三) 釉的性质	276
第六章 陶瓷材料及其性质	281
第一节 不致密的粘土类陶瓷材料	281
1. 制砖材料	283
2. 耐霜冻性能	285
3. 冒霜(或冒碱)	287
4. 精陶	288
5. 湿膨胀(吸水后膨胀)	289
第二节 致密的粘土类陶瓷材料	291
1. 炆器	292
2. 瓷器	293
3. 透光性(半透明)	295
4. 机械强度	297
5. 热膨胀系数小的材料	303
第三节 耐火材料	305
1. 性质	307
(一) 软化情况及强度	307
(二) 热传导	311
(三) 耐温度激变性	315
(四) 化学性质	318
2. 主要的耐火材料	319
(一) 硅砖	319
(二) 粘土耐火砖	322

(三) 氧化铝含量高的制品(高铝制品)	324
(四) 碱性及中性耐火材料	325
(五) 熔铸砖	328
(六) 其他耐火材料	329
第四节 氧化物陶瓷	330
1. 制造方法	331
2. 性质	333
3. 几种氧化物的特殊性质	335
第五节 电瓷及磁性陶瓷	338
1. 导电性	338
2. 介电性质	342
3. 磁性	345
4. 材料分类	350
(一) 电瓷	351
(二) 滑石瓷	352
(三) 氧化物	353
(四) 金红石及钛酸盐	356
(五) 铁氧体	357
第六节 非氧化物陶瓷	359
1. 碳素材料	361
2. 非金属硬质材料	363
(一) 碳化硅	363
(二) 氮化硅	366
(三) 氮化硼	367
3. 金属性硬质材料	367
4. 其他化合物	369
第七节 原子反应堆及宇宙航行用陶瓷	370
1. 裂变材料及孕育材料	372
2. 减速剂及反射层	372
3. 控制棒	373
4. 放射线防护罩(屏蔽)	373
5. 火箭材料	374

第八节 微晶玻璃	375
第九节 陶瓷与金属的结合体	376
1. 金属表面的陶瓷涂层	377
2. 陶瓷表面金属化	378
3. 陶瓷金属	380
4. 用纤维强化的材料	381
参考文献	383

第一章 绪 论

大多数的陶瓷制品在化学分析上，其 SiO_2 的含量都比较高。从附表1中列举的数据可以看出，氧和硅是地壳中最常见的元素，再加上铝（铝也是陶瓷制品中常有的元素），共占地壳总重量的80%以上。表中所列举的十种元素共占地壳重量的99.2%。在古老的年代里，人类就已把由这些元素组成的原料制造成有用的物品。用这些原料制成陶瓷的历史可以回溯到几千年以前。现代的陶瓷制品，从它们的化学组成中各元素的含量多少顺序上看，有许多与地壳组成十分接近。附表中列举了一种砖的化学组成作为对比的例子。

地壳中最常见的元素和一种砖的化学组成 表 1

元 素 名 称	组 成 的 重 量 百 分 比	
	地 壳	砖
氧	49.4	48.8
硅	25.8	30.3
铝	7.5	11.3
铁	4.7	2.1
钙	3.4	3.3
钠	2.6	0.5
钾	2.4	2.0
镁	1.9	1.1
氢	0.9	—
钛	0.6	0.6
合 计	99.2	100.0

在这里不可能详细地叙述陶瓷的发展史。随着时代的迁移，陶瓷业一直在发展着，而在最近几十年发展更快。传统的陶瓷业还基本上保持着古老陶瓷工艺的特征，即在常温下成型，经过煅

烧使制品坚硬，制品的组成也是以硅酸盐为基础。新型的陶瓷制品则在原料方面已扩大到非硅酸盐、甚至非氧化物范围，而且出现了许多新的工艺。美国的文献中已将“陶瓷”理解为各种非金属无机物固体材料的通称。这种解释法，在欧洲虽然还没有被普遍承认，但是陶瓷、玻璃、水泥、石灰、石膏……等的共性的确是很多的。由于陶瓷制品在工艺上和化学组成上的不断发展，许多旧的界限已逐渐被打破，现在要对“陶瓷”下一个确切的定义是愈来愈困难了。

十九世纪末期开始对陶瓷这个领域进行深入的科学研究。从各方面获得的研究成果，不仅创造了许多新的陶瓷产品和新的工艺，也促使旧的陶瓷工艺进行革新。基础理论的加强是获得上述成效的重要方面。这里所说的基础理论，包括固体物质结构和它的化学结合情况，由原料到成品的制造工艺中有关化学平衡和反应速度，以及解释这些问题的主要理论——热力学。因此，书中首先讨论物理及化学方面的基本原理，在这个基础上对备料及加工过程加以分析，最后就陶瓷材料的各种类型分别进行讨论。

由于篇幅所限，不能将各有关问题都详细进行论述。书末介绍的参考文献也只是当前大量文献中极小的一部分，只作为读者对某些问题深入研究时的参考。

有关陶瓷的书籍很多，仅将下列几种（译者注：下面只按书末所附文献索引列出书号，略去各书的作者名字）介绍给读者：

[250]，[340]，[362]，[366]，[660]，[671]，[733]是涉及陶瓷的全部或包括较大部分的资料的参考书。[167]，[168]，[290]是专讨论硅酸盐的。[88]，[692]是论文集。陶瓷的发展情况还可从各专业杂志中查阅。

第二章 结 构

固态物体有结晶形的和非晶形的。结构一致的物体内部没有颗粒边界，单晶体或玻璃体可以作为代表。固体中各单元物质所在的空间位置是相对固定的，自由活动范围很小，它们之间的相互作用主要由化学结合键的类型决定，它们的空间排列情况则确定了各种物体的结构。

陶瓷产品几乎都是非均一性的物体，它们由一种或多种晶体组成，晶体周围通常是被玻璃体包围着，有时还有气孔。产品的构造或显微结构就是指上述晶体、玻璃体、气孔等的数量、种类和它们的相对排列情况（见第二章第五节）。产品的性质与它的构造有密切关系。

第一节 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，而化合物则由多种不同的原子组成。

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。以此仅能给出电子的大致分布和活动情况。下面概括地作一些介绍。

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 ……等表示，并将它们的主量子数定为 $n = 1, 2, 3, 4$ ……。电子的角动量对化学键是很重要的，用两个副量子数标志： $l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$ 及 $m = -l, (-l+1), \dots (+l-1), +l$ 。近来这些能态用轨道代表，每一轨道

上可被二个自旋方向不同的电子占据。 $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 的电子以 s, p, d, f, g 表示。每一个电子层只有一个 s 轨道, K 层就只有这个 s 轨道, L 层除 s 轨道外, 加上三个 p 轨道, M 层又加上五个 d 轨道……等。这样, 一个完整的 K 层含有二个电子, 一个完整的 L 层含有八个电子, 一个完整的 M 层含有十八个电子, 并将它们分别命名为氦层、氖层和氩层, 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: 先列出主量子数 n , 接着是表示副量子数的字母, 再在字母的右上角注出这一轨道上的电子数。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 各层上各有二个 s 电子在 N 层有一个 s 电子, 在 L 及 M 层各有六个 p 电子。

在某些专著中, 例如文献[542]将各元素的原子结构归纳成若干法则, 本章下面各节中还要引用。总的倾向是尽可能形成稳定的电子结构, 也就是八个电子的排列状态。最外层的电子决定元素的化学能力。例如碱金属元素的特征是最外层只有一个 s 电子, 碱土金属元素最外层有两个 s 电子, 而惰性气体的电子轨道是饱和的。这就是碱金属和碱土金属元素具有高度的反应能力和惰性气体则具有化学惰性的原因。

1. 原子键

如果元素本身不具有稳定的电子结构, 就会倾向于形成键来达到, 也就是两个原子的电子互相配合, 共同形成电子对。这种化学键有原子键、共价键或极性键等类型。这里比较重要的是: s 轨道是球对称的, 可在任何方向形成键, 而三个 p 轨道则是按直角坐标的三个轴的方向排列的, 形成的键角也是 90° 。但也有不是 90° 的, 例如 H_2O 的键角就是 104.5° , 这是由于其他因素的影响。

共价键是在轨道上只有一个单独的电子时形成。纯共价键主要存在于有机化合物中。碳原子在基态时, 最外层(价层)的 $2s$ 及 $2p$ 轨道各有二个电子, 也就是说, s 轨道上已有一对电子。但

在一般情况下，碳原子并不是在基态， $2s$ 轨道上的一个电子已被激化而上升到 $2p$ 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，它在硅化合物中也有重要的作用。

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一个电子。让钠原子的单独电子进入氯原子的电子层，就共同形成象惰性气体那样的电子层结构，即形成带一个正电荷的氖型电子层结构的钠离子和带一个负电荷的氩型电子层结构的氯离子。多价的离子也是由这种方式形成的。带正电荷的离子称为阳离子，带负电荷的离子称为阴离子。

通过电子交换而形成的不同电荷的离子按照库伦法则互相吸引，从而产生离子键，又称为异极键。离子周围的力场是球对称的，因此，离子键没有方向性。

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）下才形成。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，电子就起到将它们结合成键的作用。这种键也具有没有方向性的球对称性质。

在陶瓷方面金属键没有多大意义。从这种自由活动的电子可以理解导电的金属与绝缘的陶瓷之间的差别。半导体处于上述两者之间，它在陶瓷中也占重要位置（见第六章第四节 3）。

4. 范德华键

原子、离子及分子的电荷并不固定在一定部位上。当它们互相结合时，电荷就发生偏移，因而形成偶极子，出现由感应力结

合的键。如果分子原来就有偶极子，人们就称之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。因此而产生的吸引力称为弥散力（或色散力）。

上述结合键也在中性的原子或分子之间出现，总称为范德华键。与前面所提出的键对比，它的结合力是很小的。它也是某些晶体（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。

5. 其他结合方式

上述各种键都是些极端的形式，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同时存在，人们称它是各种键的共振，出现一种所谓“共振能”使结构更趋于稳定。这种混合键也称为键的杂化。在一般情况下，这种过渡状态是连续的，在陶瓷中特别是由离子键到原子键的过渡有重要意义。

离子由一个带正电荷的核和它周围的球形电子层组成。如果一个离子附近有另一个正电荷场比较强的离子，前者的电子外壳就会被后者吸引而产生变形或极化。法扬斯特别对这种极化现象

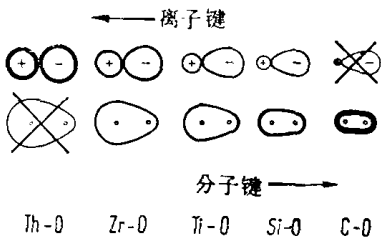


图 1 分子键与离子键之间的过渡情况示意图

或变形现象进行过研究。他得出的结论是：阴离子较阳离子易于极化。较大的阴离子比较容易极化。而电荷较大和形状较小的阳离子的极化作用较强。一般说，象惰性气体那样具有饱和外电子层的阳离子的极化能力较外电子层不饱和的

阳离子小些。

纯离子键结合的离子是球形的，也就是没有变形。随着变形程度的增大，分子键也就逐渐增多，最后形成含有共同电子对的纯分子键结构。图 1 用氧与四价的阳离子结合的例子来说明这种

混合键的情况。图中线条的粗细象征所占成分的大小。Th—O结合键基本上是属于纯离子键的类型。随着阳离子半径逐渐减小,变形程度也逐渐加大,最后是C—O结合键,基本上是纯分子键类型。

鲍林提出用表2中列出的“电负性”来计算离子键所占的成分。过渡族金属的数值约在1.1至2.4之间,可查阅文献[542]。再

几种元素的电负性

表 2

元 素	电 负 性 x	元 素	电 负 性 x
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	J	2.5
Si	1.8		

在单一结合时电负性差与离子结合情况的关系

表 3

Δx	离子结合情况 (%)	Δx	离子结合情况 (%)
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

从表3, 由电负性的差数 Δx 查出离子键所占的百分比。值得注意的是, Si—O 结合键中分子键与离子键约各占半数, 下面还要进一步讨论。图 1 中列举的由 Th—O 到 C—O 顺序所占的离子键百分比各为 70, 67, 63, 51, 22。

鲍林提出的电负性已被多次修改过, 例如文献[186]中指出, 电负性差大于 2.0 时, 离子键含量要比表 4 中列出的数值大得多, 鲍林自己的著作中也曾提出过同样的看法。

在各种离子中, 氢离子 H^+ 比较特殊。因为它没有电子外壳, 它可以充分接近到其他原子的电子外壳上。如果这一原子的电负值较大, 例如氧、氟, 离子键所占的比数可以很大。氢离子还可以与另一电负性强的原子结合, 这种特殊的结合键称为氢键。按照 $X-H+Y \rightarrow X-H \cdots Y$ 出现的结合能大约只有 5 千卡/克分子, 是很小的, 但在许多情况下却具有重要的作用。例如 H_2O 在室温液化, 就是氢键的作用。此外, 许多含 OH 的晶体内部的结合和水蒸汽的吸附也有氢键的作用。

氢键的特点是: 氢原子和与它配对的原子中的一个比较靠近一些, 一般写成 $O-H \cdots O$, 这种键的结合多数是线型的。这样就可认为氢原子的配位数是 2, 这也是它的最大配位数, 因为不可能再与第三个离子结合。

6. 离子半径——配位数

带相反电荷的离子按照库伦法则互相吸引, 吸引力与离子间的距离 r 成反比。但离子的电子外壳之间又有互相排斥的力, 这种力随着离子间的距离缩短而迅速增大。从图 2 可以看出, 在一定的离子间距 r_0 , 两种力的合力达到一个极大值。每一对离子就按照这一间距 r_0 保持平衡状态。这一平衡间距 r_0 就被表示为两个离子半径之和, 即 $r_A + r_K$ 。

离子半径的大小对物质结构有决定性的作用, 因此人们要用各种方法来测量这些数据。以晶体结构为例。假设晶体是由互相接触的球形离子堆积而成, 就可从结晶学上的数值来计算离子间