

陶瓷材料概論

下 冊

原著者 Kingery · Bowen · Uhlmann

譯著者 陳 皇 鈞

曉 園 出 版 社

版權所有·翻印必究

初 版

1988年4月第一次印刷發行

陶 瓷 材 料 概 論

上册定價：新臺幣 270 元 港幣 90 元

下册定價：新臺幣 210 元 港幣 70 元

原 著 者：Kingery · Bowen · Uhlmann

譯 著 者：陳 皇 鈞

發 行 人：黃 旭 政

發 行 所：曉 園 出 版 社 有 限 公 司

HSIAO-YUAN PUBLICATION COMPANY LIMITED

臺 北 市 青 田 街 7 巷 5 號

電 話：3 9 4 - 9 9 3 1 三 線

郵 撥：1 0 7 5 7 3 4 - 4 號

台 大 店：臺 北 市 新 生 南 路 三 段 9 6 號 之 三

電 話：3 9 1 7 0 1 2 3 9 4 7 3 7 5

重 南 店：臺 北 市 重 慶 南 路 一 段 1 1 5 號

電 話：3 3 1 3 3 6 0 3 1 4 9 5 8 0

工 專 店：臺 北 市 新 生 南 路 一 段 6 之 9 號

電 話：三 九 六 八 六 六 四

逢 甲 店：臺 中 市 西 屯 區 文 華 路 1 1 3 號

電 話：2 5 1 2 7 5 9 2 5 4 6 6 6 3

淡 江 店：臺 北 縣 淡 水 鎮 英 專 路 7 1 號

電 話：六 二 一 七 八 四 〇

香 港 藝 文：九 龍 又 一 村 達 之 路 30 號 地 下 後 座

圖 書 公 司 電 話：3 - 8 0 5 8 0 7 3 - 8 0 5 7 0 5

印 刷 所：遠 大 印 刷 廠

臺 北 市 武 成 街 3 6 巷 1 6 弄 1 5 號

出 版 登 記：局 版 臺 業 字 第 1 2 4 4 號

著 作 執 照：臺 內 著 字 第 號

譯 序

隨著科技進步，材料在一切工業上的重要性日益提高；為能充分利用材料的性能，以適應各項工業需要，工程師對所採用的材料必須有深入認識與體驗。陶瓷是繼金屬、塑膠之後的第三材料，也是建立高科技時代的新材料盟主。太空梭能自由進出大氣層，是拜陶瓷隔熱片之賜；現在，甚至連引擎、骨骼、牙齒等均可用陶瓷來製造。俗話說：「萬丈高樓平地起」，工程師與科學家欲瞭解陶瓷的奧秘，進而設計或發覺更優秀而有用的陶瓷，非得先具備紮實的基礎知識不可。

W. D. Kingery 等三人合著的這本「陶瓷材料概論」堪稱是經典之作，早經國內外各大學採為教材。原書由基礎原理開始，針對陶瓷的構造、性質及應用做深入淺出的說明。全書內容之豐富，讀者從目錄就可見一斑，在此不予贅述。然原書各章列論詳實，尤其多了原著者積畢生精力之研究成果，實不愧為一本難得的好教材。

譯者不揣謏陋，以公餘時間，歷一年又三月有餘將原書譯成中文，期以為國人所用。書中的專有名詞，皆以教育部頒訂之「材料科學名詞」為憑，不足者及新名詞才參酌國內出版之中文書籍和期刊。

承蒙曉園出版社鼎力協助，本書得以順利出版，於此致上萬分謝忱。由於原書厚達千餘頁，為讓本書及早和讀者見面，於今先出上冊，下冊可望在明年三月出版。本書編校雖力求完美，然譯者才疏學淺，誤謬之處必不可免。尚祈各位專家、先進不吝指正，是幸。

陳皇鈞 謹誌

1987, 11, 1 於台北

第二版序

自第一版發行迄今，不覺中已過了近十五年，我們很慶幸，在這段時間裡，本書的內容和解說方式普遍為大家所接受。然由於近年來在新陶瓷製品與新製程的認識、控制及開發等方面均有長足進展，我們不得不修訂本書，並介紹很多新的題材。

這些新進展包括：對非晶質固體的結構與結構缺陷的特性有深一層瞭解；對表面與界面的本質有較深入的認識；確認旋節分解是正統成核的一種替代方式；確認相分離是一種很普遍的現象；玻陶材料被開發出來；對燒結現象的若干細節有更清楚的認識；掃描式及穿透式電子顯微鏡被開發出來，用以觀察顯微組織；對破壞應力與熱應力有充分的瞭解；以及新開發的各式各樣的電子、介電及磁性陶瓷。以上這些新進展所涵蓋範圍之廣大，其實已超出一位教科書作者的能力限度。

由於物理陶瓷學的題材增多，又逢最近有許多談論陶瓷製造方法的書籍出版 [F. N. Norton, *Fine Ceramics*, McGraw-Hill, New York (1970); F. H. Norton, *Refractories*, McGraw-Hill, New York (1961); F. H. Norton, *Elements of Ceramics*, second ed., Addison Wesley Publ. Co. (1974); F. V. Tooley, ed., *Handbook of Glass Manufacture*, 2 Vols., Ogden Publ. Co. (1961); A. Davidson, ed., *Handbook of Precision Engineering*, Vol. 3, *Fabrication of Non-Metals*, McGraw-Hill Publ. Co. (1971); *Fabrication Science*, Proc. Brit. Ceram. Soc., No. 3 (1965); *Fabrication Science*, 2, Proc. Brit. Ceram. Soc., No. 12 (1969); Institute of Ceramics Textbook Series: W. E. Worrall, 1: *Raw Materials*; F. Moore, 2: *Rheology of Ceramic Systems*; R. W. Ford, 3: *Drying*; W. F. Ford, 4: *The Effect of Heat on Ceramics*, Maclaren & Sons, London (1964-1967), *Modern Glass Practice*, S. R. Scholes, rev. C. H. Green, Cahners (1974)]，我們不得不汰舊換新，把第一版中與製造方法有關的論述刪除。只是很遺憾，目前尚無一本專門討論陶瓷製造方法而較完備的教科書，可推薦給讀者。

目前，人們對原子層次和簡單的相之組合體的結構已研究到一極高的境界（本書不擬詳細介紹，因為這已超出本書範圍），但還是有很多大家都感興趣的領域才剛起步不久。其中之一是（就陶瓷學而言，可能是最重要的一個），氧化物系統中

的晶格缺陷及雜質和差排、材料表面、晶界之間的交互作用。其次是，原子（或分子）的規律化及集結化對陶瓷固溶體及玻璃結構的安定性之影響。第三個則是用以鑑別在多相多元系統中所發現的複雜顯微組織之方法（不單是用簡單的模型去評估）。除這些外，本書也討論另一些新開發的陶瓷學領域。我們殷切期望，本書所帶給讀者的不僅是書中現有的知識，應該還包括對讀者更進一步擴充這些知識的鼓勵作用在內。

W. D. KINGERY
H. K. BOWEN
D. R. UHLMANN

目 錄

第 IV 部份 陶瓷材料的性質	549
第十二章 熱性質	551
12.1 緒 論	551
12.2 熱容量	553
12.3 晶體的密度和熱膨脹	556
12.4 玻璃的密度與熱膨脹係數	562
12.5 複合材料的熱膨脹	569
12.6 熱傳導過程	576
12.7 單相結晶質陶瓷中的聲子	581
12.8 單相玻璃中的聲子導熱	588
12.9 光子導熱	591
12.10 多相陶瓷的導熱行爲	597
參考文獻	605
習 題	606
第十三章 光學性質	609
13.1 緒 論	609
13.2 折射率與色散	620
13.3 邊界反射比與表面光澤	626
13.4 乳白性與半透明性	628
13.5 吸收與顏色	637
13.6 應 用	648
參考文獻	659
習 題	660

第十四章 塑性變形、黏性流動與潛變 661

14.1	緒論	661
14.2	具岩鹽型結構的晶體之塑性變形	667
14.3	具螢石型結構的晶體之塑性變形	683
14.4	Al_2O_3 晶體的塑性變形	686
14.5	單晶與多晶質陶瓷的潛變	692
14.6	耐高溫材料的潛變	704
14.7	液體與玻璃的黏性流動	710
	參考文獻	720
	習題	721

第十五章 彈性、滯彈性與強度 723

15.1	緒論	723
15.2	彈性模數	728
15.3	滯彈性	732
15.4	脆性破壞與裂縫延伸	737
15.5	強度與破裂表面能的經驗談	745
15.6	靜態疲態	751
15.7	潛變破壞	759
15.8	顯微組織的影響	761
	參考文獻	764
	習題	765

第十六章 熱應力與成份應力 769

16.1	熱膨脹與熱應力	769
16.2	溫度梯度與熱應力	770
16.3	陶瓷的抗熱衝擊與抗熱剝落性質	774
16.4	熱強化玻璃	782
16.5	退火	784
16.6	化學強化法	791
	參考文獻	794
	習題	794

第十七章 導電性 797

17.1	導電現象	797
17.2	晶體中的離子導電度	803
17.3	晶體中的電子導電度	815
17.4	玻璃中的離子導電度	822
17.5	玻璃的電子導電度	833
17.6	非計量性與固溶控制性電子導電度	837
17.7	價數控制型半導體	848
17.8	不良導體中的混合傳導	852
17.9	多晶質陶瓷	853
	參考文獻	857
	習題	859

第十八章 介電性質 861

18.1	電學現象	862
18.2	晶體與玻璃的介電常數	879
18.3	晶體與玻璃的介電損失因子	883
18.4	電介質導電度	892
18.5	多晶質陶瓷與多相陶瓷	893
18.6	介電材料	904
18.7	鐵電性陶瓷	908
	參考文獻	916
	習題	917

第十九章 磁性質 919

19.1	磁性質	919
19.2	鐵磁性材料內的交互作用之起源	931
19.3	尖晶石系鐵氧磁體	933
19.4	稀土石榴石、正鐵酸鹽類材料及鈦鐵礦類材料	940
19.5	六方鐵酸鹽	944
19.6	多晶質鐵酸鹽	947
	參考文獻	955

習 題.....	956
索 引	959

第Ⅳ部份

陶瓷材料的性質

在選擇或改良某類陶瓷的成份、成型方法、燒製過程或熱處理之際，陶瓷學家的目的是希望能獲得一種具備某種有用性質之製品。欲達此目的，首先就必須對材料性質有充分的認識；而這是一包羅萬象的課題。在本書裡，我們把重點放在「材料性質的陶瓷觀點」——如何藉著正確的成份選擇、成型方法、燒製技術及應用場合，有效地控制或改良它們的性質。為真正做到這一點，並避免篇幅過大，我們對各種記述性質的參數不做數量上的演算，且不打算把各種材料的性質一一表列出來。

大體而言，這個部份所談的「性質」和介紹「性質」的方式，完全是按我們（作者）的看法來取捨和選定的；我們無意一一詳述，也不顧慮前後的呼應。我們要討論晶體的性質、玻璃的性質及其混合物的性質。我們所談的題材若非基於它們在實際應用上的重要性或目前的發展，即是基於它們可用來說明某些有關的陶瓷參數具有特別重大的意義。

第十二章

熱 性 質

12-1 緒 論

我們所重視的熱性質主要為熱容量 (heat capacity, 使一材料的溫度改變一度所需要的熱量)、熱膨脹係數 (coefficient of thermal expansion, 溫度每改變一度所造成的材料體積或長度之變化率) 及導熱度 (thermal conductivity, 一材料內有一單位溫度梯度存在時, 在單位時間內通過一單位截面積的熱量)。一陶瓷材料在熱處理 (製造) 期間和使用期間的溫度變化速率係由熱容量和熱導度所決定。熱膨脹係數與導熱度不僅決定了材料承受熱應力的能力 (見第十六章), 也決定了其操作溫度及溫度梯度。另外, 作為絕熱體用的材料必須具備低熱膨脹係數。一陶瓷體或組織的組成物若具有不同熱膨脹係數, 則當溫度起變化時, 其內部將產生巨大的應力。在新陶瓷成份的開發 (尤其是覆層、釉及磁瑯) 當中, 以及必須把陶瓷和其它材料聯合起來使用之時, 溫度變化所引起的材料尺寸變化是一般最常遇到的困難。

熱容量 熱容量是衡量「欲使一材料的溫度升高所需的熱量」之指標; 易言之, 就是「溫度每上升一度, 材料因而獲得的能量」。實際量測時, 人們通常是量測固定壓力下的熱容量 c_p , 但作理論計算時, 一般都用固定體積下的熱容量 c_v 來表示:

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{cal/mole } ^\circ\text{C} \quad (12.1)$$

$$c_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad \text{cal/mole } ^\circ\text{C} \quad (12.2)$$

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 V_0 T}{\beta} \quad (12.3)$$

其中 Q 是熱量, E 是內能, H 是焓, α 是體積熱膨脹係數 ($= dv/v dT$), β 是壓縮係數 ($= -dv/v dp$), V_0 的莫耳體積。熱容量值也經常被表成比熱 (specific heat content) 之型式 (其單位為 cal/g·°C)。對凝結相而言, c_p 和 c_v 的差距

通常很小，除非是在高溫下。

熱膨脹 因溫度變化所引起的材料長度及體積變化在許多應用場合中都很重要。在一特定溫度下，線性膨脹係數被定義做：

$$a = \frac{dl}{l dT} \quad (12.4)$$

而體積膨脹係數被定義做：

$$\alpha = \frac{dv}{v dT} \quad (12.5)$$

一般而言，這兩個係數皆為溫度的函數，但在一有限的溫度範圍，取平均值已能滿足一般性計算的精確度需要；亦即

$$\bar{a} = \frac{\Delta l}{l \Delta T} \quad \bar{\alpha} = \frac{\Delta v}{v \Delta T} \quad (12.6)$$

熱傳導 陶瓷材料的主要用途之一，是作為絕熱體或導熱體。它們在這方面的用途大致是由熱傳導（在一特定溫度梯度下）的速率所決定。熱傳導的基本方程（即導熱度之由來）為

$$\frac{dQ}{d\theta} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (12.7)$$

其中 dQ 是在 $d\theta$ 時間內垂直通過面積 A 的熱量。此熱流量和溫度梯度 $(-dT/dx)$ 成正比，而其比例常數是一材料常數，稱為導熱度 k 。

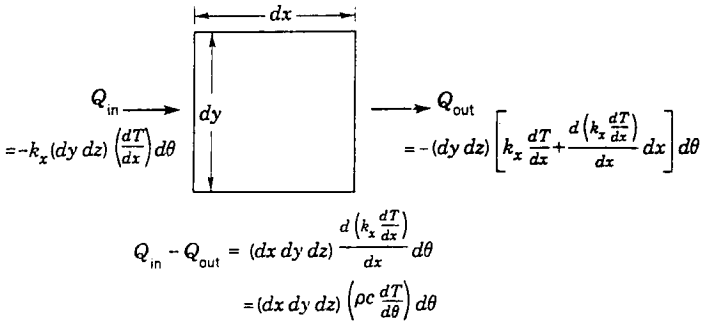
欲將 (12.7) 式應用在恒定狀態 [steady state condition, 即熱通量 ($q = dQ/d\theta$) 及各點的溫度皆不隨時間而改變] 下時，只須對問題所給定的幾何形狀做一積分運算即可。以通過一塊平板的熱通量為例，

$$q = -kA \frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1} \quad (12.8)$$

再如，自一圓管（長 l ，內徑 D_1 ，外徑 D_2 ）中心向外流出的熱通量為

$$q = -k(2\pi l) \frac{T_2 - T_1}{\ln D_2 - \ln D_1} \quad (12.9)$$

對其它幾何形狀簡單的問題，我們亦能導出類似的關係式，而形狀複雜的問題通常需利用近似法來求解。



$$\begin{aligned}
 & Q_{in} \rightarrow \quad \left[-k_x (dy dz) \left(\frac{dT}{dx} \right) d\theta \right] \\
 & \left[-k_x \frac{dT}{dx} + \frac{d(k_x \frac{dT}{dx})}{dx} dx \right] (dy dz) Q_{out} \rightarrow \\
 & Q_{in} - Q_{out} = (dx dy dz) \frac{d(k_x \frac{dT}{dx})}{dx} d\theta \\
 & \quad = (dx dy dz) \left(\rho c \frac{dT}{d\theta} \right) d\theta
 \end{aligned}$$

圖 12.1 通過一立方體單元 $dx dy dz$ 的暫態熱流。

如果各點的溫度隨時在變，則溫度變化的速率將是由導熱度與每單位體積的熱容量之比 (ρc_p) 所決定。該比值 ($k / \rho c_p$) 就是所謂的熱擴散係數 (thermal diffusivity)，其單位和物質擴散係數 (D) 相同，皆為 cm^2 / sec 。從圖 12.1 中可看出，一體積單元 $dx dy dz$ 的溫度變化速率為

$$\frac{dT}{d\theta} = \frac{d\left(\frac{k}{\rho c_p} \frac{dT}{dx}\right)}{dx} \quad (12.10)$$

由 (12.10) 式與 (12.7) 式間的相似性，我們可清楚地看出它們和物質擴散方程式 (見第八章) 間的對比關係。

12.2 熱容量

當一材料的溫度自絕對零度 (最低能量狀態) 往上升時，其所吸收的能量化為 (1) 振動能 (vibrational energy)，原子在其晶格位置上按一由溫度所決定的振幅和頻率振動；(2) 轉動能 (rotational energy)，氣體、液體及晶體內的分子除振動外尚有一個轉動的自由度；(3) 把原子內的電子提昇到能量較高的能階之能量；以及 (4) 使原子位置變動 (諸如形成 Schottky 缺陷或 Frenkel 缺陷、無序現象、磁性指向、改變玻璃在變態範圍內的結構) 之能量。以上這些變化均會造成材料的內能及組態熵增大。

依照古典熱動力學理論，每個原子在每一運動自由度上均具有平均動能 $\frac{1}{2} kT$ 和平均位能 $\frac{1}{2} kT$ 。因此，對一具有三個自由度的原子而言，其總能量為 $3kT$ ；亦

即每克原子材料所含的能量為 $3NkT$ ，且

$$c_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_v = 3Nk = 5.96 \text{ cal/g-atom } ^\circ\text{C} \quad (12.11)$$

這對實際在高溫下測得的熱容量值而言，是一相當準確的近似值。不過，若是在低溫下，此值還須乘上一無因次的數 $h\nu/kT$ ，才會接近實際值，其中 h 是 Planck 常數， ν 是振動頻率。根據 Debye 比熱理論 (Debye theory of specific heat, 見參考文獻 1)， c_v 和最大的振動頻率 ν_{\max} 間有下述關係

$$\frac{c_v}{3Nk} = f\left(\frac{h\nu_{\max}/k}{T}\right) = f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (12.12)$$

其中 $h\nu_{\max}/k$ 的因次和溫度一樣，故稱為 Debye 溫度 (Debye temperature) 或特性溫度 (characteristic temperature) θ_D 。在低溫下，該熱容量和 $(T/\theta_D)^3$ 成正比；但在高溫下， $f(\theta_D/T)$ 趨近 1，故該熱容量與溫度無關 (即 (12.11) 式成立)。

一材料的熱容量開始成為定值 (或變動幅度很小) 那時的溫度係由它本身的鍵結強度、彈性模數及熔點等共同決定，各種材料的這個溫度都不一樣。圖 12.2 所示即是幾條實驗得到的熱容量曲線。從該圖中我們發現，以絕對溫度表示，特性溫度約在熔點的 $\frac{1}{5}$ 至 $\frac{1}{2}$ 間。其實，特性溫度通常可由熱容量資料求得。有關各種材料

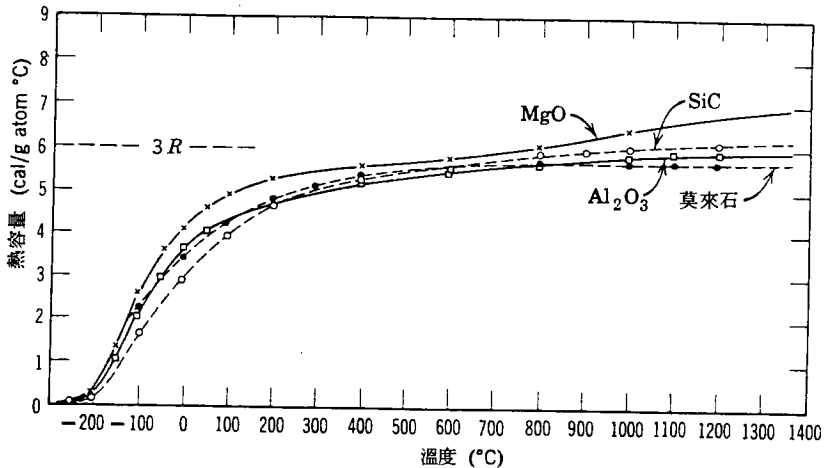


圖 12.2 幾種陶瓷材料在不同溫度下的熱容量。

的熱容量和熱容量與振動頻譜間的關係之詳細討論，詳見參考文獻 2。

將熱容量理論應用在陶瓷系統中所得到的主要結果是，大多數氧化物和碳化物的熱容量都從極低溫下的極小值增加至 1000°C 左右的約 $5.96 \text{ cal/g}\cdot\text{atom}\cdot^{\circ}\text{C}$ 。溫度再高，此值亦不會有太大變化，而且此值和晶體結構無關。圖 12.3 說明了結晶質石英 (SiO_2)、 CaO 和 CaSiO_3 的情形。在 α - β 石英變態溫度處，熱容量值發生遽烈變化。大致而言，在 1000°C 附近的熱容量值可用 (12.11) 式和莫耳分率來推算。實際的熱容量值及溫度對熱容量值的影響必須用實驗來求取，但我們知道它們和晶體結構、陶瓷的顯微組織無關（亦即它們並非對結構敏感的性质）。

如圖 12.2 所示，在溫度超過特性溫度 θ_D 之後，熱容量即以緩慢的速率增高。(12.11) 式所述之定值係對應至熱容量中的振動能部分，在低溫下這部份是最主要的因素。在高溫下，定壓熱容量增加得很快，以致它和定體積熱容量的差距愈來愈大。熱容量在高溫下之所以較大，完全是因材料內出現 Frenkel 與 Schottky 缺陷、磁性指向不規律、電子能階分散等瑕疵。這些瑕疵的總貢獻量和材料的晶體結構、材料形成高能量型態時所增加的能量等因素有關。一般而言，在高溫下量得的定壓熱容量用線性關係（隨溫度升高而增大）來表示，已相當精確。

在材料發生有序 - 無序變態（見第四章）的溫度範圍內（大多數由有序變成無序的變態都是在一甚窄的溫度範圍內急速完成的），熱容量值的變動尤其遽烈。圖

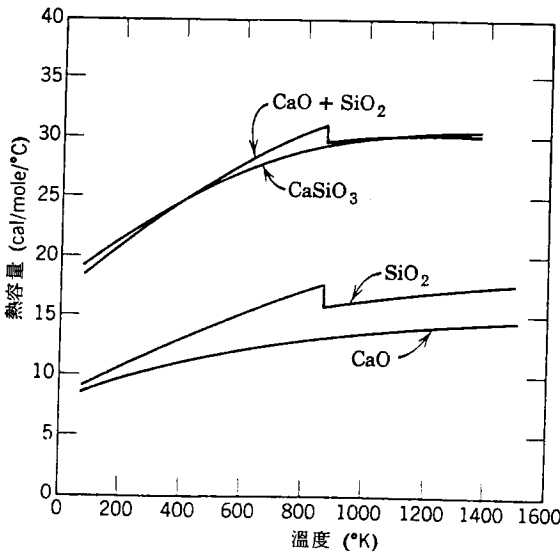


圖 12.3 CaO 、 SiO_2 、 $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ (1:1) 及 CaSiO_3 的熱容量。

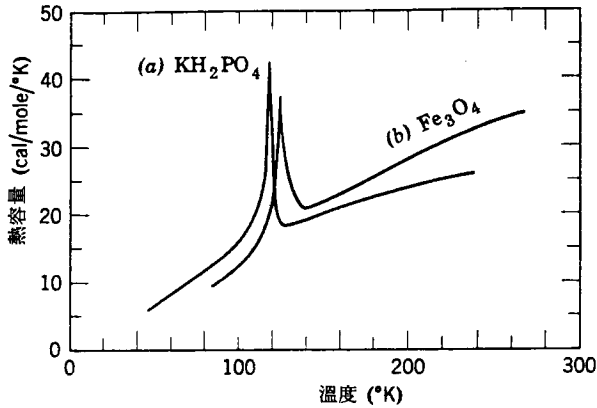


圖 12.4 在(a) KH_2PO_4 中的氫鍵和(b) Fe_3O_4 的 Fe^{3+} 離子之有序 - 無序變態時的熱容量變化。

12.4 所示即是熱容量值在一有序 - 無序變態期間中變動的情形。類似的變化也可在磁性和鐵電性變態時觀察到。這兩種變態和熱容量間的合作關係，詳見第十八章。基本上，它們和前述的有序 - 無序變態之效果沒什麼兩樣。

相形之下，在同素異型變態期間，因熱含量呈不連續變化，熱容量自然也呈不連續變化（見圖 12.3），但幅度通常不大。

儘管結晶質材料的莫耳熱容量不因結構而異，但以體積熱容量來表示時却和孔隙率有關，因為一單位體積內的材料質量隨孔隙率增大而遞減。因此，若昇高的溫度相同，絕熱火磚所需的熱量將遠低於緻密的火磚所需的。這是製造必須承受加熱 - 冷卻循環的火爐之材料所具有的特質。相同地，製造實驗室用必須快熱快冷的火爐之材料、隔絕輻射線用的鉚片、低密度纖維質或粉末絕熱體等所含的固體量均低，因而每單位體積的熱容量甚低；所以，它們能夠快熱、快冷。

在玻璃轉移範圍的低溫端附近，大多數氧化物玻璃的熱容量都在 $3R$ 的 0.7 至 0.95 倍間。一旦超過玻璃轉移範圍，進入液態區，它們的熱容量會增高 1.3 倍至 3 倍（圖 12.5）。此種熱容量增高係由組態熵增高所造成，因為在液態時，分子重新排列所需的時間較實驗中的時間尺度短很多。

12.3 晶體的密度和熱膨脹

密度與晶體結構 結晶質材料的體積及它們的體積隨溫度而變化的情形跟它們的晶體結構（見第二章）有密切關係。密度可直接由晶體結構（即原子堆積的效率）來