

陶瓷材料概論

上 冊

原著者 Kingery · Bowen · Uhlmann

譯著者 陳 皇 鈞

曉 園 出 版 社

陶瓷材料概論

原著者 Kingery · Bowen · Uhlmann

譯著者 陳 皇 鈞

曉 園 出 版 社

初 版 | 1987年12月第一次印刷發行

定價：新臺幣 270 元 港幣 90 元

譯者：	陳	皇	鈞
發行人：	黃	旭	政
發行所：	曉園出版有限公司	社	司
	HSIAO-YUAN	PUBLICATION	COMPANY LIMITED
臺北市青田街7巷5號	電話：394-9931	三線	號
撥郵：1075734-4		號	
臺北市新生南路三段96號之三	電話：3917012	3947375	
臺北市重慶南路一段115號	電話：3313360	3149580	
臺北市新生南路一段6之9號	電話：三九六八六六四		
臺中市西屯區文華路113號	電話：2512759	2546663	
臺北市縣淡水鎮英專路71號	電話：六二一七八四〇		
九龍又一村達之路30號地下後座	電話：3-805807	3-805705	
遠大印刷廠			
臺北市武成街36巷16弄15號			

出版登記：局版臺業字第1244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。

譯者不揣譾陋，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，誤譯之處必不可免。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 I 部份 緒 論	1
第 一 章 陶瓷製程與製品	3
1.1 陶瓷工業	3
1.2 陶瓷製程	4
1.3 陶瓷製品	13
參考文獻	17
第 II 部份 陶瓷固體的特性	19
第 二 章 晶體結構	23
2.1 原子結構	23
2.2 原子間鍵結	34
2.3 固體內的原子鍵結	38
2.4 晶體結構	43
2.5 離子的群集與 Pauling 法則	52
2.6 氧化物結構	58
2.7 矽酸鹽結構	66
2.8 粘土礦物	70
2.9 其它結構	74
2.10 多態性	76
參考文獻	83
習 題	83
第 三 章 玻璃的結構	87
3.1 玻璃之形成	87
3.2 玻璃結構之模型	90

3.3 氧化物玻璃的結構.....	95
3.4 玻璃的次顯微組織特徵.....	104
3.5 氧化物系統中的混溶間隙.....	111
3.6 綜 論.....	116
參考文獻.....	117
習 題.....	117
第 四 章 結構的缺陷	119
4.1 原子缺陷所採用的符號.....	120
4.2 缺陷反應式的寫法.....	123
4.3 固溶體.....	124
4.4 Frankel 缺陷.....	132
4.5 Schottky 缺陷.....	136
4.6 有序 - 無序變態.....	138
4.7 缺陷的聯心.....	141
4.8 電子結構.....	144
4.9 非計量型固體.....	149
4.10 差 排.....	154
參考文獻.....	164
習 題.....	167
第 五 章 表面、界面與晶界	169
5.1 表面張力與表面能.....	169
5.2 彎曲的表面.....	176
5.3 晶 界.....	179
5.4 晶界的電位與電荷.....	183
5.5 邊界應力.....	189
5.6 邊界上的溶質偏析與相偏析.....	192
5.7 表面與界面的結構.....	195
5.8 潤濕與相之分佈.....	200
參考文獻.....	204
習 題.....	205

第 六 章 原子的遷移	207
6.1 擴散與 Fick 定律	209
6.2 熱激活過程	217
6.3 擴散係數的命名及意義	222
6.4 溫度與雜質對擴散的影響	224
6.5 多晶質陶瓷中的擴散	228
6.6 差排、邊界與表面擴散	238
6.7 玻璃中的擴散	247
參考文獻	252
習 題	252
第Ⅲ部份 陶瓷顯微組織之發展	255
第 七 章 陶瓷的相平衡圖	257
7.1 Gibbs's 相律	257
7.2 一元相圖	259
7.3 製作相平衡圖的方法	263
7.4 二元系統	265
7.5 二元相圖	270
7.6 三元相圖	281
7.7 相的成份與溫度間之關係	287
7.8 Al_2O_3 - SiO_2 系統	290
7.9 MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系統	292
7.10 非平衡相	296
參考文獻	301
習 題	302
第 八 章 相變態、玻璃生成與玻璃	305
8.1 變態動力學理論	306
8.2 旋節分解	307
8.3 成 核	312
8.4 晶體成長	320

8.5 玻璃形成	330
8.6 成份的影響、熱傳導及玻璃中的析出反應	334
8.7 膠態色體、感光玻璃及光色玻璃	345
8.8 玻璃材料	347
8.9 玻璃中的相分離	354
參考文獻	358
習題	358
第九章 固態反應	361
9.1 異質性反應動力學	361
9.2 一平直邊界層內的反應物傳輸	364
9.3 流體系統內的反應物傳輸	381
9.4 顆粒系統內的反應物傳輸	393
9.5 結晶質陶瓷中的析出反應	409
9.6 非等溫過程	420
參考文獻	423
習題	424
第十章 晶粒成長、燒結與玻（璃）化	427
10.1 再結晶與晶粒成長	427
10.2 固態燒結	446
10.3 玻（璃）化	466
10.4 液相燒結	474
10.5 加壓燒結（熱壓法）	475
10.6 次要現象	477
10.7 燒製收縮	480
參考文獻	486
習題	486
第十一章 陶瓷材料的顯微組織	489
11.1 顯微組織的性狀	489
11.2 定量分析	495
11.3 三軸白陶瓷體	503

11.4	耐高溫材料	510
11.5	粘土製品的顯微組織	519
11.6	釉與琺瑯	520
11.7	玻 璃	523
11.8	玻陶材料	526
11.9	電陶瓷與磁性陶瓷	530
11.10	磨 料	534
11.11	水泥與混凝土	538
11.12	幾種特殊的陶瓷	540
參考文獻		545
習 題		545
索 引		549

第 I 部份

緒 論

本書旨在從所謂的「物理陶瓷學 (physical ceramics)」觀點，來探討陶瓷性質的發展，應用及控制方法。

就在數十年前，陶瓷學還處於一種經驗藝術的階段。陶瓷的使用者向一固定供應商，甚至供應商的一個固定工廠購買原料，為的是維持品質均勻（迄今依然有人如此）。陶瓷的生產者極不願意去改變他們的製程與設備（依然有人如此）。原因是人們對所採用的複雜陶瓷系統認識不足，以致無從預測或瞭解改變的後果，只好一直因襲下去。不過，陶瓷技術中的間接經驗之重要性如今已大大降低了。

經分析，陶瓷是一些結晶相與玻璃相的混合物，它們各有多種不同的相，且各種相組合的比例和排列變化很大，又經常含有孔隙。所以變得非常複雜。經驗告訴我們，一切問題的關鍵都在這類混合體的結構上，因此，從結構的來源和結構對其性質的影響之觀點著手，多方思考，是瞭解陶瓷最有力、最有效的辦法。物理陶瓷學的中心觀念，就是把重點放在結構的來源及其對性質的影響上。

欲獲致豐碩成果，我們必須盡一切可能去瞭解結構。一方面，我們注重原子結構（原子與離子內的電子能階）。電子能階在化合物的形成，釉中的色彩、雷射的光學性質、導電性、磁效應，以及其他多種陶瓷的特徵等方面居最重要的地位，想要瞭解這些，非得對它瞭若指掌不可。另一與此同等重要的知識，是結晶質固體和非晶質玻璃內的原子或離子的排列方式，這不僅要從晶格與理想結構之觀點著手，也要從原子的不規律或有規律，以及空位、格隙原子、固溶體等晶格缺陷著手，詳加探討。熱傳導、光學性質、擴散、機械變形、劈裂、介電性質及磁性質全都受到它們的影響。晶體的缺陷，除了被稱做「差排」的線缺陷外，尚有表面和界面之類面缺陷，它們均對陶瓷系統的多種（應說是絕大多數）性質有著決定性影響。

2 第一部份 緒 論

在另一層次上，陶瓷的性質經常是由相——結晶相、玻璃相、孔隙——的排列所控制，特別是相與相的界面。諸如，0.1%的孔隙就可以讓原來透明的陶瓷變成半透明；孔隙形態的改變可令陶瓷由具氣密性變成可透氣；晶粒尺寸的縮小，可讓原來脆弱的陶瓷變得強韌。再如一些含有晶體-晶體鍵結及大量玻璃相的耐高溫陶瓷能承受高溫中的變形，而另一含玻璃相少的同類陶瓷却容易沿著晶界變形。改變相的排列可使一絕緣體變成導體，反之亦然。此外，藉著適當的熱處理使一玻璃分解為兩種相就能戲劇性地改變它的許多種性質，可能提高它的用途，也可能正好相反。

上述諸現象不僅在學理方面頗為有趣，更重要的是，它們提供了很多欲成功製成乃使用真實陶瓷材料者所不可或缺的線索。這種辦法是我們瞭解最終產品的構成相之來源、成份及排列的基礎，同時又是我們據以瞭解兩種以上的相合成後的性質之憑藉。為了以它作為有效控制與使用的基礎，我們對它的認識必須極其透澈；和機械式地背誦千餘種不同材料的特性之學習方式相比較，它不僅較合乎理性，也較為實用。本書所採用方法的深一層優點是，對於新陶瓷和傳統陶瓷的製備、性質及運用，我們均能從同一基礎著手探討。

第一章

陶瓷製程與製品

依我們的定義，陶瓷學 (ceramics) 是研究固體顆粒的製造與應用的一門工藝，而這些固體顆粒各自擁有它們的基本成份（主要是由無機的非金屬材料所組成）。上面這個定義不僅包括陶器 (pottery)、瓷器 (porcelain)、耐高溫材料 (refractory)，構造用粘土製品 (structural clay products)、磨料 (abrasives)、琺瑯 (porcelain enamels)、水泥 (cements) 和玻璃 (glass)，也包括非金屬磁性材料 (nonmetallic magnetic materials)、鐵電性材料 (ferroelectrics)、工業級單晶 (manufactured single crystals)、玻璃陶瓷 (glass-ceramics)，以及許多數年前才出現或迄今仍未問世的其他製品。

其實我們對「陶瓷學」所下的定義遠較「製造及應用藉著加熱粘土生料 (raw materials) 所產生的固體顆粒的一門工藝」之範圍為大，由希臘字「Keramos」演變而來的「ceramics」一詞，本來的意義就遠大於普通字典對它的定義——「pottery」或「earthenware」。由於新近發展的製造方法，嚴格的材料運用規範，以及它們新而無與倫比的性質，「陶瓷」的傳統定義已更加不敷我們使用。貴重陶瓷材料的發明和新的製造方法，使我們不得不要為這項工藝尋根，並擴大它的範疇。

1.1 陶瓷工業

陶瓷工業是美國主要工業之一，其年產額（以 1974 年為例）高達兩百億美元。

陶瓷工業的重要性，在於它是許多其他工業能成功運轉的根本要素。諸如磨料之於機械工具業、汽車工業；玻璃製品之於汽車工業、建築業、電子及電器工業；氧化鈾燃料之於核能工業；水泥之於建築營造業；以及各式各樣的電陶瓷、磁性陶瓷之於計算機之各種電子裝置。無一不居於重要地位。其實，幾乎所有工業生產線、辦公室和家庭都倚仗陶瓷材料。綜觀最近才設計出來的各種新裝置中，絕大部份都含有陶瓷材料，就因為陶瓷材料具備了優秀的化學、電、機械、熱及構造性質。

還有一項事實可能比前面所言「陶瓷材料既有用且不可或缺」的情形更重要，就是許多巨大系統都仰仗其陶瓷元件才能成功地運轉。例如，建築用的磚塊是一很有用的陶瓷製品，也是陶瓷工業的一部份；在我們瞭解它們的成份與組織後，我們

就設法改善它們的性質及擴大它們的用途，而使得最終製品（建築物）的價值大為提高。大型電子計算機的記憶系統所採用的磁心（magnetic cores）和磚塊就大不相同，它們是整個計算機設計中功能最重要的元件；一部大型精確的高速計算機之效率完全由陶瓷磁心的功能所決定，故改善磁心的性質對整部計算機而言是最重要的一件事。因此，我們每對磁心材料多一分瞭解，做一分改善，均能使它的價值大為提高，因為最終的製品（計算機）既複雜又昂貴。類似這種整個系統的主要功能都是決定在陶瓷元件的實例還有很多，我們不擬一一列舉。就因為陶瓷材料在許多實際應用中都很重要，目前各先進國家都不遺餘力地研究它們的性質。

總而言之，由於陶瓷材料是各項重大而基本的工業之基礎，且由於它們的性質是許多實際應用的關鍵，陶瓷材料對人類極其重要。

1.2 陶瓷製程

如衆所周知，脆性（破壞前幾無明顯變形）是陶瓷材料的特性之一；陶瓷的這種行為和會降伏及變形的金屬截然不同。因此，陶瓷不能以一般金屬所採用的變形製程來成型。在陶瓷的成型技術方面，目前有兩種方法發展較完全。其一是，將陶瓷粉末和液體（粘著劑或潤滑劑）相混合，使它們具有成型時所必需的質流性（rheological properties）——例如粘土與水的混合物之可塑性；然後利用熱處理使這些細小顆粒凝聚成一實體（有用的製品）。這種製程的重點在於尋找或製作細小的陶瓷顆粒，設法使這些顆粒成型，以及利用熱使它們回復固結狀態。另一種方法是，先使材料熔化成液體，然後在冷卻（凝固）期間將它們成型；大多數的玻璃都是以這種方法製成的。為求完整起見，以下我們將說明陶材熔液如何在一模具中成型，以及含有陶瓷粘著劑（如波特蘭水泥、矽酸乙脂等）的泥漿之浸漬（dipping）成型。

原料 存在自然界中的礦物種類主要是由元素的蘊藏量及礦物的幾何特性所控制。由於氧、矽、鋁三種元素佔了地殼成份的近 90 %（見圖 1.1），矽酸塩及矽酸鋁是地球上的主要礦物，是理所當然的事。也因此，這兩種礦物和其他氧的化合物是天然陶瓷原料的主要部份。

陶瓷工業上使用的原料以經過複雜的地質過程而形成的無機非金屬結晶固體為主。它們的性質大致是由組成它們的主要物質的晶體結構與化學成份，以及它們所含的次要礦物的本性與數量等因素所決定。這些原料的礦物特性與陶瓷性質因著它們形成時的地質環境，以及在後來的地質歷史中發生的物理與化學變化，而有很大的變化。

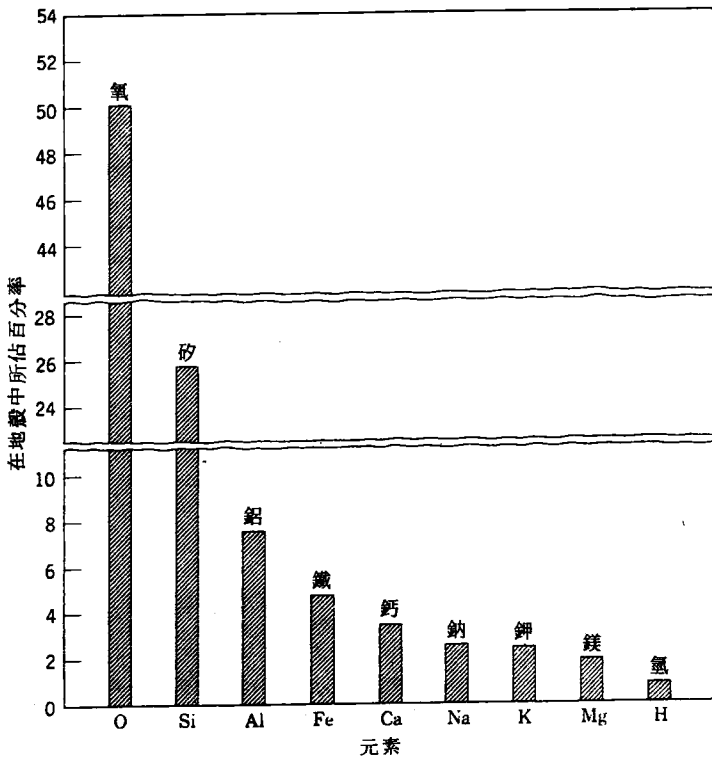


圖 1.1 各種常見的元素在地殼中的蘊藏量

因為矽酸塩與矽酸鋁到處可見，價格也很低，所以它們是陶瓷工業中重量最大、種類最多的產品之原料。幾乎到處都有的低級粘土 (Low-grade clays) 被用來製造不需要特殊性質的建築用磚塊及瓷磚；這種任何地區都有的工業較不在意原料的品質控制。相反地，需要採用控制良好的原料之精密陶瓷 (fine ceramics) 工業，通常必須以機械濃縮法 (mechanical concentration)、浮選法 (froth flotation) 或其它廉價方法精選原料。對於附加價值高的材料，如磁性陶瓷、核子燃料、電子陶瓷及特殊的耐高溫材料，一般還需以化學純化法 (chemical purification)，甚至化學再製法 (chemical preparation) 來取得原料。

目前人類使用最多的原料是粘土礦物 (clay-minerals)——細粒的含水鋁矽酸塩，與水混合時它們就具有可塑性。粘土礦物的物理與化學特性變化很大，但具有層狀結構是它們的共同特徵；這種層狀結構是由電中性的矽酸鋁層所構成。復由於

它們的顆粒細小且呈板狀，加上顆粒間很容易相對滑動，它們的物理性質是柔軟、滑膩且容易劈裂。在陶瓷體中，粘土有兩種重要功能。其一是，它們的可塑性是許多常用的成型製程之基礎；粘土與水的混合物不僅容易成型，在乾燥及燒製過程中它們也能維持形狀不變且具有適當的強度。其次是，它們的熔化溫度有一定範圍（視真正成份而定），所以它們能在最經濟的溫度下緻密化，且它們所具有的強度足以維持形狀不變。

最常見的，同時也是陶瓷學家最感興趣的粘土礦物是具有高嶺石 ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) 型結構者，[因為它們是高級粘土 (high-grade clays) 的主要成份]。其它常見的粘土礦物成份如表 1.1 所示。

表 1.1 理想的粘土礦物成份

高嶺石	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
多水高嶺石	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
葉臘石	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
微晶高嶺石	$\left(\text{Al}_{1.67} \text{Na}_{0.33} \text{Mg}_{0.33} \right) (\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
雲母	$\text{Al}_2\text{K}(\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
伊萊石	$\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{K}_{1-x-y}(\text{Si}_{1.5-y}\text{Al}_{0.5+y}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$

另一種相關的材料是滑石 (talc) —— 含水的矽酸鎂，它具有和粘土礦物一樣的層狀結構（理想成份為 $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ ）。在電器、電子元件及瓷磚的製造上，滑石是一種重要的原料。石棉 (asbestos) 礦物是另一類矽酸鹽，它們具有纖維狀結構；溫石棉 (chrysotile, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 是最主要的一種石棉。

除上述討論的含水矽酸鹽外，無水的矽石 (silica, 或稱氧化矽) 及矽酸鹽材料也是多數陶瓷工業的基本原料。二氧化矽是玻璃、釉 (glazes)、琺瑯 (enamels)，耐高溫材料 (refractories)、磨料 (abrasives) 及白色瓷器 (whiteware) 等的主要成份，它之所以被廣泛使用，完全是因它價格低廉、堅硬、化學性質安定、熔點高且能形成玻璃。氧化矽的礦物型態頗富變化，但其中最重要而可作為原料的一種是石英 (quartz)，它經常以石英岩、石英砂及細粒的陶器燧石 (potter's flint) 之型式為人所用。砂岩 (sand stone) 是主要的石英來源，因為砂岩是由石英顆粒結合而成。作為耐火磚用的則是另一種緻密的石英岩——gannister。此外，人們也採用巨大而近乎完美的石英晶體，但它們大多數是合成的晶體 [以熱液合