

无机非金属材料 专业实验

*WUJI FEIJINSHU CAILIAO
ZHUANYE SHIYAN*

■ 主编 曲远方



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS



无机非金属材料 专业实验

主编 曲远方

编者 曲远方 靳正国 郭瑞松
陈玉茹 杜春生 马卫兵



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书较系统地介绍了无机非金属材料的基本性质及其典型性能的测量原理和实验方法,还介绍了现代材料结构分析的基本原理和实验方法,同时对常用实验测量数据误差的表达和处理,以及在实验中可能出现的问题及处理方法进行了简单介绍。

本书可作为高等学校有关无机非金属材料 and 元器件专业的教学用书,也可作为从事无机非金属材料 and 元器件学习、研究和生产的工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料专业实验/曲远方主编. —天津:天津大学出版社, 2003.10
ISBN 7-5618-1847-5

I. 无... II. 曲... III. 无机材料: 非金属材料-实验-高等学校-教材
IV. TB321.02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 093655 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨风和
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内 (邮编: 300072)
电 话 发行部: 022-27403647 邮购部: 022-27402742
印 刷 天津市宝坻区第二印刷厂
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm×260mm
印 张 8.5
字 数 213 千
版 次 2003 年 10 月第 1 版
印 次 2003 年 10 月第 1 次
印 数 1-3 000
定 价 12.00 元

前 言

本书对无机非金属材料的基本性质、理论和代表性的实验及方法进行了较详细的叙述。其中第1章叙述了测量误差及实验数据的处理方法；第2章介绍了无机非金属材料的力学与热学性能及相关实验；第3章介绍了无机非金属材料的基本电学性能及实验；第4章介绍了无机非金属材料物理化学实验；第5章叙述了晶体模型确定的对称要素、晶族、晶系、晶体定向和晶面符号，以及基本光学性质和岩相学的基本实验；第6章较详细地介绍了现代材料显微结构实验分析方法的基础理论和有代表性的实验方法。通过这些内容的学习，可使读者对无机非金属材料的基本性质和基本实验方法、技巧有较全面的了解，为从事无机非金属材料的研究和生产，尤其对新材料的研究、设计，探讨材料的组成、结构和工艺与其性能的关系奠定良好的理论基础，提供可靠的依据。

参加本书编写工作的有（按章节顺序）：曲远方（第1章、第2章部分内容、第3章、附录）；郭瑞松（第2章部分内容、第4章）；马卫兵（第2章部分内容）；靳正国（第5章）；陈玉茹和杜春生（第6章）。候峰参加了第6章的审校工作。全书由曲远方统稿。

本书的部分实验采用了传统的直观内容，如“低频介电常数及介质损耗角正切值的测试”采用了手动的精密电桥平衡方法进行实验，这样可使读者和学生能通过直接操作和观察了解实验的基本原理和方法，而使用自动电桥测量无机非金属材料低频介电常数及介质损耗角正切值则更容易进行。

由于编者水平所限，书中难免存在错误，敬请读者指正。

编者

2003年3月

目 录

第 1 章 测量误差及实验数据的处理	(1)
1.1 误差	(1)
1.2 测量误差的分类	(1)
1.3 系统误差的消除方法	(2)
1.4 有效数字及其运算	(2)
1.5 实验要求和注意事项	(3)
第 2 章 无机非金属材料的一般力学和热学性能及测量	(4)
2.1 无机非金属材料的力学性能	(4)
2.2 无机非金属材料的热学性能	(7)
2.2.1 热膨胀系数	(8)
2.2.2 导热系数	(9)
2.2.3 热稳定性	(10)
2.3 无机非金属材料的力学性能和热学性能实验	(11)
2.3.1 无机非金属材料弯曲强度的测定	(11)
2.3.2 无机非金属材料断裂韧性的测试	(14)
2.3.3 导热系数的测定 (热线法)	(17)
2.3.4 弹性模量、切变模量和泊松比的测定	(20)
第 3 章 无机非金属材料的一般电学性质及测试原理	(23)
3.1 无机非金属材料的电阻率	(23)
3.2 无机非金属材料的介电系数	(28)
3.3 无机非金属材料的介质损耗	(32)
3.4 无机非金属材料的绝缘强度	(34)
3.5 实验	(35)
3.5.1 陶瓷材料电阻率的测试	(35)
3.5.2 低频介电常数及介质损耗角正切值的测试	(37)
3.5.3 高频介电常数及介质损耗角正切值的测试	(38)
3.5.4 微波介电常数和介质损耗角正切值的测量	(42)
3.5.5 击穿强度的测定	(44)
3.5.6 电容温度系数的测试	(46)
3.5.7 铁电陶瓷居里温度的测量	(47)
3.5.8 铁电陶瓷动态电滞回线的测试	(47)
3.5.9 压电陶瓷准静态压电系数的测量	(50)
3.5.10 压电陶瓷机电耦合系数的测量	(51)
3.5.11 陶瓷材料的体积密度、吸水率、气孔率的测定	(52)

第 4 章 无机非金属材料物理化学实验	(55)
4.1 差热分析	(55)
4.2 高温显微镜的使用方法	(58)
4.3 气相法研究固相反应	(62)
4.4 简化容量法 BET 比面积的测定	(65)
4.5 热重分析	(69)
第 5 章 岩相学实验	(72)
5.1 结晶学基础实验	(72)
5.1.1 在结晶模型上确定对称要素和晶族、晶系	(72)
5.1.2 晶体定向和晶面符号	(74)
5.2 偏光显微镜下晶体的光学性质	(75)
5.2.1 偏光显微镜的基本操作	(75)
5.2.2 薄片的制备	(77)
5.2.3 单偏光下晶体的性质	(77)
5.2.4 正交偏光镜下晶体的光学性质 (一)	(80)
5.2.5 正交偏光镜下晶体的光学性质 (二)	(82)
5.2.6 锥光镜下晶体的光学性质	(84)
5.3 反光显微镜下研究晶体的方法	(86)
5.3.1 反光显微镜的基本操作	(87)
5.3.2 光片的制备	(87)
5.3.3 陶瓷材料的相分分析与粒度测定	(88)
5.3.4 显微摄影	(89)
第 6 章 现代材料分析方法	(91)
6.1 X 射线衍射分析	(91)
6.1.1 概述	(91)
6.1.2 X 射线多晶衍射仪简介	(91)
6.1.3 X 射线物相分析	(93)
6.1.4 X 射线物相定量分析	(95)
6.2 扫描电子显微镜的基本结构及工作原理	(100)
6.2.1 概述	(100)
6.2.2 电子束与固体样品作用时产生的信号	(102)
6.2.3 扫描电子显微镜的构造、工作原理及主要性能	(103)
6.3 电子探针和透射电镜	(105)
6.3.1 电子探针	(105)
6.3.2 透射电镜的基本结构及工作原理	(108)
6.4 实验	(110)
6.4.1 用 X 射线衍射仪进行多晶物质的相分析	(110)

6.4.2	扫描电镜原理、结构及图像衬度观察	(111)
6.4.3	电子探针结构、原理及分析方法	(112)
6.4.4	透射电子显微镜的结构, 操作及明、暗场成像	(116)
6.4.5	选区电子衍射	(117)
附录	K_p 表	(119)

第 1 章 测量误差及实验数据的处理

1.1 误差

人们在实际测量中, 希望得到被测量对象的客观真值, 但由于受各种条件的限制, 如测量工具的准确度、测量方法的完善程度、测量条件的稳定程度及测量者的经验等, 因此使测量的客观真值无法得到, 所得到的测量结果实际上是其近似值, 即测量值与真值之间存在差别。该近似值与真值的差称为误差。测量误差由下式表示:

$$\Delta X = X - X_0$$

在上式中, X 代表测量值, X_0 代表被测量的真值, ΔX 称为绝对误差。绝对误差 ΔX 不能表达测量结果的可靠程度, 常用绝对误差 ΔX 与真值之比来表达测量结果的好坏, 即用相对误差 (E_r) 表示, 有

$$E_r = \Delta X / X_0$$

一般可以认为: 误差越小, 测量的值越准确。相对误差一般用百分数来表示。由于真值是我们测量的对象, 实际上是未知的, 测量值与真值往往相差不大, 上式的 X_0 可用 X 代替, 表达为

$$E_r = \Delta X / X \times 100\%$$

由于被测量的真值是未知的, 所以不能用测量误差的计算公式算出测量值的真误差。为了对测量值的准确程度进行量化表达, 在测量误差的基础上引入了测量不确定度的概念, 表示测量值可能变动的范围, 即以测量结果作为被测量真值的估计值时可能存在误差的范围, 在这个范围内以一定的概率包含真值。该范围表示为

$$\text{测量结果} = X \pm u(P)$$

在上式中, X 为测量值, u 为测量不确定度, P 为包含真值的概率。相对不确定度定义为

$$U_r = u / X \times 100\%$$

1.2 测量误差的分类

根据实验中误差产生的来源, 测量误差主要可分为以下几类。

1. 系统误差

系统误差主要指在相同条件下对同一量进行多次测量时, 误差的绝对值和符号均保持不变, 当条件改变时, 误差的绝对值和符号按一定规律变化。该误差是由于测量工具误差、环境的影响、测量方法不完善及测量者生理和心理上的特点等造成的。如水银温度计的 0 点刻度偏离冰点等。系统误差主要分为: 工具误差、附加误差、方法误差和个人误差。

①工具误差由测量工具本身不完善决定。

②附加误差由测量的条件和校正的条件不同所致。

③方法误差由间接测量后使用近似公式或测量方法不完善造成。

④个人误差由测量者的习惯和生理缺陷造成。

2. 随机误差

随机误差也称为偶然误差，是由某些偶然因素造成的。这种误差多数情况下是由对测量值影响微小且相互独立的多种变化因素导致的综合结果。如实验条件的波动使测量仪器和测量对象发生微小变化等。由于随机误差在多次测量中按统计规律分布，为使测量结果有更大的可靠性，常采取重复多次进行同一种测量，将多次测量值的平均值作为测量的结果。

3. 疏失误差

疏失误差是由于测量者粗心大意造成的。这种测量结果应该剔除。

可见要得到可靠的测量结果，必须消除系统误差、随机误差和疏失误差。

1.3 系统误差的消除方法

正确地使用测量设备，根据具体的测量要求和条件，采取相应的方法，尽量消除可能产生误差的根源，以保证测量结果的可靠性。可掌握的系统误差可以通过引入修正值的办法进行修正，主要有如下方法。

1. 正负误差补偿法

这种方法进行两次测量，使测量结果中的系统误差一次为正，一次为负，取其结果的算术平均值，则该恒定的系统误差可消除。

2. 替代法

替代法是采用可变的标准量置换被测量使产生的效果与置换前相同的一种方法。即在测量装置上将被测量进行测量后，马上将一标准量替换被测量，再一次进行测量，将测量装置调整到与前测量同样的情况，则被测量等于已知的标准量数值。在该置换过程中应保持其他条件不变，这样由于测量装置特性产生的误差可被消除。

3. 引入校正值法

当已知系统误差的特性和大小时，可将相应的校正值直接引入到测量结果中，得到可靠的测量结果。

1.4 有效数字及其运算

从测量装置上读取数据，要读出整、分度的刻度数，也要尽可能地读出最小刻度的下一位估计数。如从指针式万用电表上读出某电阻的电阻值为 $5.14\ \Omega$ ，其中 5.1 是从仪表的刻度上读出的，“ 0.1 ”是最小刻度，小数点后第二位是测量者估读的，该估读数会因人而异，所以是有疑问的数字，称为存疑数字。有效数字是指含有一位存疑数字的所有直接从测量装置上读取的数字。所以，实验记录的原始数据，其最后一位数字应该是估读的，而测量数据不能因单位换算而改变有效数字的位数。

有效数字运算总的原则是：存疑数字与确切数字相加减或相乘除，其结果仍是存疑数字，在最后结果中，只保留一位存疑数字，其后的数字均应舍去，但对存疑数字后一位数，采用四舍五入法处理。和或差的存疑数字位置，与参与运算各量中存疑数字量值最大的一个

相同。如：

$$51.2 + 26.73 = 77.93 \approx 77.9$$

一般几个数相乘或相除时，积或商的有效数字位数与参与乘或除运算各量中有效数字位数最少的相同。如：

$$2.256 \times 31.2 = 70.3872 = 70.4$$

乘方或开方运算结果的有效数字位数与其底的有效数字位数相同。

1.5 实验要求和注意事项

1. 实验要求

实验前应该作好充分准备，弄清实验原理、目的、要求以及实验条件和可能产生偏差的因素等。

在实验过程中应该操作准确，观察细心，正确地记录有关实验数据，并把实验过程中的异常现象及时记录下来。

实验数据的可靠性是分析与阐明实验结果并作出必要结论的关键所在，所以在整个实验过程中都应注意将实验误差限制在尽可能小的范围内，因此，对每一实验的操作、读数、记录都应认真对待，一丝不苟。

2. 注意事项

①自觉遵守实验室规则。

②实验前应根据实验讲义进行充分准备（可到实验室来，结合实验设备进行准备），实验前经老师提问考查合格后，方可开始实验。

③在实验过程中，严肃认真，保持实验室安静，严格按操作规程进行，注意安全，爱护仪器，损坏者要酌情赔偿。

④在实验时，每小组内的学生可适当分工、轮换，每个学生都应了解全部实验过程。

⑤在实验时应保持实验台整洁，实验结束后应整理好仪器，做好室内清洁卫生。

⑥实验完毕，必须将实验记录交教师检查，合格者方可结束实验，不合格者应继续进行实验。

⑦必须认真填写实验报告。实验报告包括原始数据、计算方法、必要的表格与图形等。另外，还应对实验结果作必要的讨论，分析引起偏差的原因，书写应清楚整洁。

第2章 无机非金属材料的一般力学和热学性能及测量

2.1 无机非金属材料的力学性能

无机非金属材料的机械强度是指抵抗外加负荷的能力，是在材料设计和使用时极为重要的特性之一。如电子陶瓷中的绝缘子，高温结构陶瓷中的汽车发动机零件等，在制造和使用时都要承受一定的压力、拉力、弯曲力、扭曲力、冲击载荷等。为使瓷体在各种外力作用下不被破坏，瓷体必须具备一定的机械强度，因此提高材料的机械强度是一个非常重要的课题。

陶瓷材料本质上很脆，不像金属那样，局部的应力集中可以通过基体的塑性变形得到某种程度的缓和。

在电子陶瓷及高温结构陶瓷中，衡量材料的机械强度常用静态抗折强度。实验设备是一般的材料实验机。根据荷载的支点数，实验方法大致分为三点弯曲法及四点弯曲法（图2-1）。试样形状尺寸应符合国家标准的要求。国家标准规定采用的方法是三点弯曲法，即将杆状试样在二支点间加集中载荷，在没有冲击的情况下，逐渐增加载荷，一直到瓷体折断，此时分布在瓷体上的最大应力为该材料的静抗折强度，其单位是 Pa，常用符号 σ 来表示。

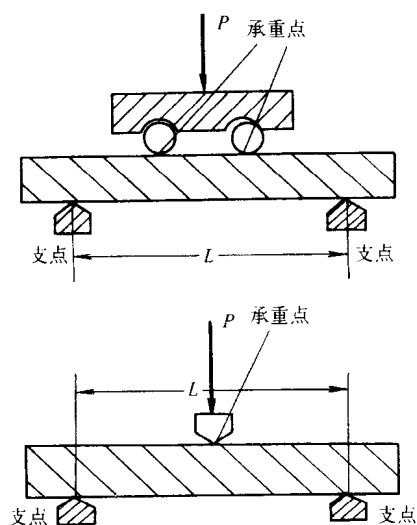


图 2-1 静抗折强度实验方法

机械强度从本质上来说是由材料内部质点的结合力决定的，它反映了材料的组成、显微结构、制造工艺条件等的优劣。陶瓷材料从理论上计算，其强度可达 5×10^3 MPa，但实际要低得多，抗拉强度为 30~40 MPa，抗压强度为 250~400 MPa。这是因为实际材料的结构与理想状态的结构不同，其内部有许多微裂纹、气孔以及晶粒大小不均匀等缺陷。这些缺陷造成应力集中，在外力作用下进一步发展，最后导致材料断裂。形成这些缺陷的可能原因存在于陶瓷的成型、烧结及后加工等过程。这些工艺上的问题对材料的机械强度影响非常大。在陶瓷材料中这些缺陷是材料破坏的重要影响因素。当材料内部缺陷是材料的破坏原因时，随着被测试材料体积的增加，或者表面缺陷成为材料破坏的原因时，随着表面积的增加，造成缺陷存在的几率也增加，因此其强度下降。这种现象就是众所周知的材料强度的尺寸效应。

分析上述实验系统可知：试样的应力分布是复杂的，试样水平中心截面的上半部受压缩，距横截面中心越远，受到的压应力越大，最上边的压应力最大；与此相反，试样水平中心截面的下半部受拉伸，距截面中心越远，拉应力越大，最下边的拉应力最大。此外，还要受到剪切的影响，有剪应力存在。

计算试样折断时的最大应力，对不同形状的试样来说，结果不同。

国家标准规定在测量试样的抗折强度时，可用测量误差不大于 10% 的任何方法进行，测量时支点间距离为 50 mm，负荷增加的速度不大于 4 kg/s，静态抗折强度 (MPa) 的计算公式如下。

(1) 圆柱形试样

圆柱形试样的计算公式为

$$\sigma = 2.5 \frac{PL}{D^2} \quad (2-1)$$

式中：P —— 破断负荷，N；

L —— 支点距离，mm；

D —— 试样破断面直径，mm。

(2) 方形截面试样

方形截面试样的计算公式为

$$\sigma = 1.5 \frac{PL}{bh^2} \quad (2-2)$$

式中：P —— 破断负荷，N；

L —— 支点距离，mm；

b —— 试样破断截面宽度，mm；

h —— 试样破断截面厚度，mm。

按国家标准规定，采用方形截面试样（用式 (2-2) 计算）时，实验数据偏低，故考核时应将试样的数据增加 25%。

电子陶瓷的静抗折强度一般在 80~300 MPa，除材料本身微观结构的影响外，测量的结果还受实验条件的影响，如环境的温度、湿度以及测试系统的支座及上压头等等。

陶瓷材料与金属、有机材料一样，在正常温度下，当所受应力不大时，其形变是简单的形变，即弹性形变。在这种情况下，应力与形变的关系符合大家熟知的胡克定律。图 2-2 所示一长方体，其各棱边平行于坐标轴，设在平行于 z 轴的两个平面上受均匀分布的正应力 σ_x ，则该长方体的单位伸长量为

$$\epsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad (2-3)$$

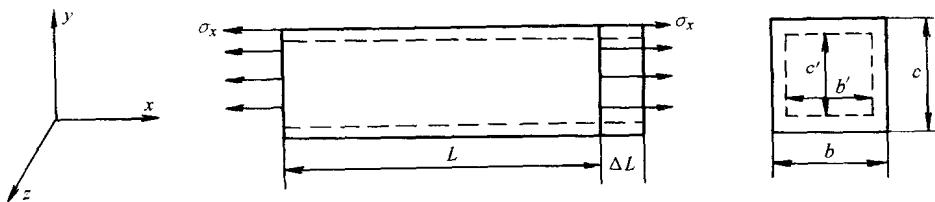


图 2-2 长方体受力形变示意图

式中： ϵ_x —— 应变， $\epsilon_x = \frac{\Delta L}{L}$ ；

E —— 弹性模量，MPa。

在上式中弹性模量 E 为与材料有关的比例常数，因为应变没有量纲，所以 E 的量纲与 σ_x 相同。弹性模量 E 也叫杨氏模量，可视为在线弹性范围内“应力—应变”曲线的斜率。

当长方体伸长时，与伸长相对应，侧向发生收缩，如图 2-2 所示。长方体在应力 σ_x 的

作用下沿 x 方向伸长, 同时在 y 、 z 方向上发生收缩, 其收缩分别为

$$\epsilon_y = \frac{c' - c}{c} = -\frac{\Delta c}{c} \quad (2-4)$$

$$\epsilon_z = \frac{b' - b}{b} = -\frac{\Delta b}{b} \quad (2-5)$$

式中负号表示长方体伸长的同时侧向发生横向收缩。

在弹性范围内侧向应变与纵向应变的绝对值之比为一常数, 即

$$\mu = \left| \frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} \right| = \left| \frac{\epsilon_z}{\epsilon_x} \right| \quad (2-6)$$

此常数 μ 称为泊松比。

由上式可得

$$\epsilon_y = -\mu \epsilon_x = -\mu \frac{\sigma_x}{E} \quad (2-7)$$

同理可得

$$\epsilon_z = -\mu \frac{\sigma_x}{E} \quad (2-8)$$

对于剪切应变则可有如下相应关系式:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{xy} &= \frac{\tau_{xy}}{G} \\ \gamma_{yz} &= \frac{\tau_{yz}}{G} \\ \gamma_{zx} &= \frac{\tau_{zx}}{G} \end{aligned} \right\} \quad (2-9)$$

式中: G —— 剪切模量或刚性模量, MPa;

τ —— 剪切应力, MPa;

γ —— 剪切应变。

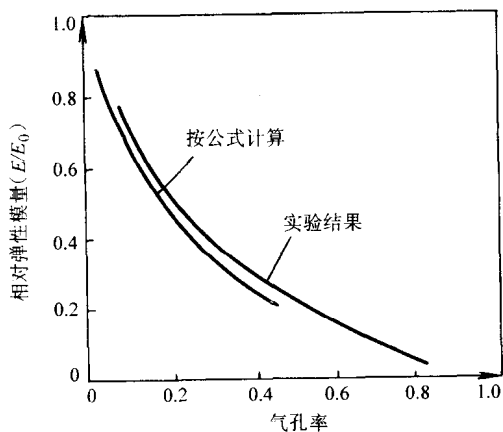


图 2-3 氧化铝相对弹性模量与气孔率的关系

弹性模量、剪切模量和泊松比是陶瓷材料的重要常数。陶瓷材料的弹性模量随材料的不同, 大约在 $10^9 \sim 10^{11}$ Pa 数量级的范围内变动。弹性模量是表征原子间结合强度的一种指标。影响材料弹性模量的因素很复杂, 如环境温度、材料中气孔的多少、化学组成及组织结构等。图 2-3 为氧化铝相对弹性模量与气孔率的关系。陶瓷材料的泊松比为 $0.27 \sim 0.42$, 一般陶瓷材料的剪切模量 G 为 $10^9 \sim 10^{10}$ Pa。陶瓷材料中某些缺陷的存在对剪切强度的影响较大。

测量弹性模量有传统的静力学法和动力学法, 下面 2.3.4 节将介绍动力学法中敲击法的原理及使用动弹模量测试仪测试陶瓷材料的弹性模量、剪切模量和泊松比的方法。表 2-1 列出了几种陶瓷材料的弹性模量。

表 2-1 几种陶瓷材料的弹性模量

材 料	E (Pa)	材 料	E (Pa)
高 铝 瓷 (90%~95% Al_2O_3)	36.6×10^{10}	滑石瓷	6.9×10^{10}
烧结氧化铝 (气孔率 5%)	31.0×10^{10}	莫来石瓷	6.9×10^{10}
热压氮化硼 (气孔率 5%)	8.3×10^{10}	致密 SiO_2 (气孔率 55%)	46.7×10^{10}
烧结氧化铝 (气孔率 5%)	6.6×10^{10}	SiO_2 玻璃	7.2×10^{10}

硬度是材料的一个重要力学参数,没有统一的定义。由于测量方法不同,所测得的硬度代表的意义也不同。例如,金属材料常采用在静载荷下将一种硬的物体压入材料的测试方法。这种硬度反映了材料的抗塑性形变的能力。对陶瓷材料和矿物则采用划痕硬度反映材料抵抗破坏的能力。陶瓷及矿物常用的这种划痕硬度叫莫氏硬度。它只表示硬度由小到大的顺序,不表示坚硬的程度,后面的矿物可以在前面的矿物表面上划出刻痕。矿物学的硬度标准分为 10 级,每一级选用一种矿物作为该级的标准硬度,称莫氏硬度表(表 2-2)。

表 2-2 几种材料的莫氏硬度

顺序	材料	顺序	材料	顺序	材料	顺序	材料	顺序	材料
1	滑石	2	石膏	3	方解石	4	萤石	5	磷灰石
6	正长石	7	石英	8	黄玉	9	刚玉	10	金刚石

因为不断出现人工合成的硬度大的材料,所以又将莫氏硬度分为 15 级(表 2-3)。

表 2-3 几种材料的莫氏硬度

顺 序	1	2	3	4	5	6
材 料	滑 石	石 膏	方解石	萤 石	磷灰石	正长石
顺 序	7	8	9	10	11	12
材 料	SiO_2 玻璃	石 英	黄 玉	石榴石	熔融氧化铝	刚 玉
顺 序	13	14	15			
材 料	碳化硅	碳化硼	金刚石			

电子器件及微电子器件的发展对材料的硬度提出了较高要求,陶瓷材料的硬度一般比较大,所以基本上能满足这些要求。

对于高温结构陶瓷材料来说,尤其像汽车发动机用陶瓷材料等,要求其除具有很高的机械强度外,还要求有一定的韧性,以克服传统陶瓷材料的脆性。这方面的有关内容将在其他课程中予以讨论。

2.2 无机非金属材料的热学性能

无机非金属材料在不同温度条件下使用必须具备相应的热学性质,因此热学性质也是无机非金属材料的基本性质之一。

热容量、导热系数、热膨胀系数等的测定值不仅对电子陶瓷是非常重要的数据，而且对高温结构陶瓷来说也是非常重要的数据。这些数据还可以作为分析材料结构的手段加以利用，特别是对绝热陶瓷更是如此，所以获得这些材料的热学方面的实验数据是很有必要的。

2.2.1 热膨胀系数

物体的体积或长度随温度升高而增大的现象叫做热膨胀。陶瓷材料与其他物质一样，在温度变化时发生热胀冷缩。在相同的温度及温度变化条件下，不同物质的体膨胀和线膨胀程度不同，一般用膨胀系数来衡量物质的膨胀程度。线膨胀系数是指温度升高 1°C ，物质长度的相对增加量。

有些陶瓷是在热应力条件下工作的，如电真空瓷、高温结构陶瓷等。这些陶瓷在恶劣条件下使用时，热膨胀系数对材料的稳定性、尺寸精度乃至安全使用寿命是影响非常大的因素。因此在进行材料及零件设计时要充分考虑材料热膨胀系数的大小及其与结构的关系。

设陶瓷试样在温度 t 时的长度为 L (mm)，则该陶瓷在温度 t 时的线膨胀系数

$$\alpha_t = \frac{dL}{L dt} \quad (2-10)$$

其中， α_t 的单位为 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

陶瓷材料的 α_t 值实际上并不是一个常数，而是随着温度的不同稍有变化，一般随着温度的上升而稍有增大。但是陶瓷材料的线膨胀系数一般都不大，在一定的温度范围内，用平均线膨胀系数表示，即

$$\alpha_t = \frac{1}{L_{t_1}} \cdot \frac{L_{t_2} - L_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad (2-11)$$

式中： α_t ——平均线膨胀系数， $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ；

L_{t_1} ——试样在 $t_1 = 20^{\circ}\text{C}$ 时的长度，mm；

L_{t_2} ——试样在 $t_2 = 100^{\circ}\text{C}$ 或 500°C 时的长度，mm。

一般来说，构成陶瓷单个晶体的热膨胀是各向异性的，但由于陶瓷是多晶体，所以整体上显示出各方向均等的热膨胀特性，因而测出的为平均线膨胀系数。晶体热膨胀的大小在很大程度上取决于晶体结构和键的强度，所以在理论上可以说热膨胀的大小是按共价晶体、离子晶体、金属晶体、分子性晶体这个顺序由小到大排列的。此外，在晶体结构中如果氧的排列是最紧密填充的，那么该材料具有较大的热膨胀系数，例如 MgO 、 BeO 、 Al_2O_3 、 MgAlO_4 等；相反，结构复杂的 ZrSiO_4 （锆石）、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ （莫来石）等具有较小的热膨胀系数。

陶瓷材料的线膨胀系数为 $10^{-6} \sim 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。线膨胀系数大的材料，随着温度的变化伴随着较大的体积变化，因而使瓷体的内应力增大，故当温度发生急剧变化时，有可能造成瓷体的炸裂。这一点对于配制釉料及金属陶瓷封接时尤为重要。陶瓷材料与金属封接时，为使封接严密可靠，一方面应考虑陶瓷材料与焊料之间的结合性能，另外还应使二者的膨胀系数尽可能接近。对于配制釉料时的膨胀系数，则应根据制品的要求适当选择。如果釉的膨胀系数适当小于坯体的膨胀系数，就会使制品的机械强度提高并抑制和防止釉层微裂纹的产生和扩展。这是由于釉的膨胀系数比坯体小，那么烧成后的制品在冷却过程中表面釉层的收缩比坯体小，因而使釉层中产生一个均匀分布的预压应力。但是釉层的膨胀系数不能比坯体小得太多，否则会造成釉层剥落。

在近代科学技术发展中出现了一些具有不同热膨胀系数的新材料，比如共价键性很强的SiC及Si₃N₄，由于具有较小的热膨胀系数，较大的热导率和高机械强度，所以在一些电子器件和高温结构陶瓷中已采用或正在研究该材料的应用技术。此外，MgO、ZrO₂等有较大的热膨胀系数，其值近于铁的热膨胀系数，利用这一性质，使这种材料与金属相结合，研制金属与无机非金属材料结合的复合材料。

此外，测量线膨胀系数对分析陶瓷材料的相结构、晶型转变等有着重要的意义。测量线膨胀系数与差热分析、失重分析相结合，是重要的热分析手段。此时，往往要测量1 000℃以上的 α_t 。表2-4为几种材料在相应温度范围内线膨胀系数的平均值。

表 2-4 几种材料的平均线膨胀系数（供参考）

材 料 名 称	$\alpha_t (\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C})$
滑石瓷 (20~100℃)	8
低碱瓷 (20~100℃)	6
75 氧化铝瓷 (20~100℃)	6
95 氧化铝瓷 (20~500℃)	4.5~8.0
金红石瓷 (20~100℃)	9
铁电瓷 (20~100℃)	12
青石瓷 (200~1 000℃)	2.0~2.5
石英玻璃 (200~1 000℃)	0.43
铜 (20~600℃)	18.6
可伐合金 (20~500℃)	7.6

2.2.2 导热系数

当固体材料一端的温度比另一端高时，热量就自动地从热端传到另一端（即冷端），或热量从一个物体传到另一个相接触的物体，这个现象称为热传导。

不同材料的导热能力是不同的。在导体中，自由电子对导热、导电起着决定性的作用，因而这些导体材料导热、导电的能力很大；在绝缘体中，自由电子极少，它们的导热主要靠构成材料的质点离子、原子或分子的热振动。绝缘体材料的导热能力要小得多。也有某些材料既绝缘，又导热，如氧化铍、氮化硼等。

稳定传热，即物体各部分的温度在传热过程中不变，也就是在传热过程中流入任一截面的热量等于由另一截面流出热量。如图2-4所示，图中Q代表传导的热量，实验得出对于各向同性的物质具有如下关系：

$$\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} = -\lambda S \frac{\Delta t}{\Delta h} \quad (2-12)$$

或

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\lambda S \frac{dt}{dh} \quad (2-13)$$

式中：Q——传导的热量，J；

τ ——时间，s；

S —— 截面积, m^2 ;

h —— 长度, m ;

t —— 温度, K ;

λ —— 温度 t 时的导热系数, 即热导率, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

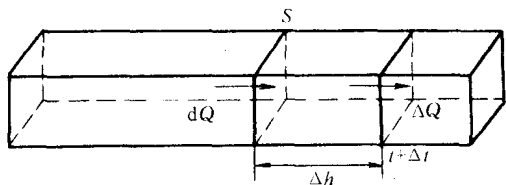


图 2-4 固体的热传导

式中负号是表示传递的热量与温度梯度 $\frac{dt}{dh}$ 具有相反的符号, 即传热是由高温向低温方向进行的。热导率的物理意义为: 截面积为 1 m^2 , 长为 1 m 的导热体, 在两端温度差为 1°C 时, 在 1 s 内通过的热量。热导率是物质的特性参数, 温度不同, λ 的数值也不同, λ 值随温度变化的规律也不同。表 2-5 列出的是几种常用材料的热导率, 供参考。

表 2-5 几种常用材料的导热系数 (供参考)

材 料	温 度 ($^\circ\text{C}$)	λ ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)
95 氧化铝瓷	20	0.04
	100	0.03
95 氧化铍瓷	20	0.48
	200	0.40
95 氮化硼瓷 (垂直于热压方向)	60	0.10
铜	20	0.920
	100	0.903
镍	20	0.147
铝	20	0.35

热导率的测量方法很多, 可分为稳态法和非稳态法。使用近年来研制的激光热导仪测量是较好的方法。影响热导率的因素很多, 主要有温度、晶体结构、化学组成、掺杂成分、气孔等。

2.2.3 热稳定性

热稳定性是指陶瓷材料在承受温度的剧烈变化时 (大多数是在温度重复波动的情况下) 抵抗破坏的能力。

制造工艺及使用场合不同, 对陶瓷材料热稳定性提出的要求也不同。那些在高温冲击下使用的元器件, 对材料的热稳定性有更高的要求, 例如用于电子管的电真空器件, 灯丝在几分钟内由室温加热到两千多摄氏度, 且要多次反复, 那么作为绝缘材料的电真空陶瓷要受到反复的热冲击, 只有电真空陶瓷能承受反复的热冲击而不破坏才能保证电子管的正常使用。

热稳定性与材料的线膨胀系数、热导率、机械强度及弹性大小有关, 是这些指标的综合, 此外还与制品的形状、尺寸大小等结构因素有关。由于热稳定性是个非常复杂的问题, 所以在工作中要结合具体的实际情况分析、研究, 不断使实践的经验提高到理论的高度。

在测试陶瓷材料的热稳定性时, 应将试样洗净, 在 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 的加热箱中烘干, 自然冷却至室温, 然后放到 $800 \pm 10^\circ\text{C}$ 的加热箱中, 持续 30 min , 取出炉外, 放置在石棉板上, 然