

陶瓷工艺原理

内 容 简 介

本书系高等学校无机非金属材料专业类教材编审委员会组织编写的专业教材。全书分为原料、坯体的工艺基础、釉层的工艺基础及生产过程四篇。内容以组成结构、性质、工艺之间的关系为纲，把先修课程的基本原理与工艺控制融合在一起，归纳国内外生产与科技的成果，综述陶瓷材料生产的共同规律及特点。

本书为高等学校试用教材，也可作为无机非金属材料专业研究、设计单位及陶瓷工厂科技、生产人员参考。

高等学校试用教材

陶 瓷 工 艺 原 理

刘康时等 编著

责任编辑 谢树琪

华南理工大学出版社出版发行

(广州·五山)

各地新华书店经销

广州红旗印刷厂印装

开本787×1092 1/16 印张24.75(插页1) 字数602千

1990年12月第1版 1993年4月第3次印刷

印数5 001—8 000

ISBN 7-5623-0182-4/TQ·11

定价: 13.80元

前 言

本教材系根据高等学校无机非金属专业类教材编审委员会陶瓷编审组制订的《陶瓷工艺原理》教学大纲及经审查通过的该课程教材编写大纲编写而成。

全书以陶瓷材料的性质—结构—工艺之间的关系为纲，阐明材料组成、键性、结构与性能的内在联系，讨论工艺方法对产品性能的影响。书中把技术基础课程的有关原理与生产工艺、性能控制融合在一起，分别选择普通陶瓷及特种陶瓷的典型品种为例来说明工艺的作用。根据教材编审组的安排，本书未包括各种陶瓷材料的具体生产工艺。

本书编写的分工为：刘康时编写绪言，第3、4、5、6、7、8、9章及第15章的第4节；杨兆雄编写第1、2章；吴基球编写第13章、15章的1~3节；王迎军编写第10、11、12、14章。第3章的“数理统计在陶瓷配方上的应用”一段由曾令可提供初稿，赵绍棠编写定稿。全书由刘康时主编，刘秉诚高级工程师主审。根据审查意见修改后定稿。

由于编者水平所限，书中难免存在缺点和错误。殷切期望广大师生及其他读者批评指正。

编 著 者

1989年11月

杨曼明: 8830250

杨治全: 8876204

曹显良: 8879268

绪 言

陶瓷从作为日常生活用品开始,逐步发展成为国民经济领域中的重要材料,经历了一个漫长的过程。从所采用的原料来说,最早是直接应用粘土制成陶器;后来将天然原料进行加工配合制成瓷器;到现代,除天然原料外,还大量采用化工原料。就成型来说,先是用手工捏制和泥条盘筑,过渡到用陶轮制坯,再进步到用复杂的机械、多种方法成型。在煅烧设备上,最初是平地堆烧,发展为半地下式穴窑,再提高到采用能准确控制温度、气氛的机械化与自动化的窑炉。这些都是随着生产力与科学技术的进步而演变过来的。漫长的历程使陶瓷从古老的工艺与艺术的宫殿中走出来,跨进了现代科学技术的行列之中,使它和金属材料、有机高分子材料共同构成工农业生产与科学技术领域中不可缺少的三大材料。

近些年来,陶瓷的发展与进步可从下列三方面来说明。

1. 新技术与新工艺的采用 高梯度磁场选矿及其他选矿技术的应用,使陶瓷生产使用的天然原料质量得到了保证。一些特种陶瓷的生产与研究中,广泛采用化学方法由液相或气相反应制得高纯度、高细度、高均匀性的微粉,使陶瓷材料的优良性能得以稳定和重复出现。一些用半干压成型的建筑陶瓷、铁氧体及电子陶瓷普遍地采用喷雾干燥法进行坯料加工和造粒。等静压成型法已不仅用于特种陶瓷,也陆续在电瓷、日用瓷的生产中使用。注射成型法开始由塑料工业移植到陶瓷工业中。在国外,施釉方法由传统的用釉浆浸釉、喷釉、浇釉发展到用釉粉压制施釉的方法。煅烧方法除常压烧结外,气氛烧结、压力烧结(如热压、热等静压)已应用于陶瓷生产中。

2. 对陶瓷材料的性能与本质的深入了解 一些研究材料成分和结构的技术与仪器的出现,促进了人们对陶瓷的认识进入更高的层次。例如可用X-射线荧光分析,电子与离子探针、光电子能谱仪、俄歇能谱仪测得陶瓷中微量成分的种类、浓度、价态及其分布特征。采用X-射线衍射、中子衍射仪器测定晶体结构与点阵常数、固体中的缺陷。用光学显微镜、电子显微镜来研究陶瓷烧结体的显微结构。

3. 新品种的开发 由于科学技术的推动和需要,使得能充分利用陶瓷的物理与化学特性开发出许多在高科技领域中应用的功能材料与结构材料。例如工业检测与系统控制用的陶瓷传感器,燃气轮机用的耐高温、高强度、高韧性的陶瓷部件,用作人造骨骼或器官的生物陶瓷等。

由于这些进步,人们掌握了更多陶瓷材料性能、结构与工艺之间内在联系的信息,为今后发展到根据一定性能要求,进行结构与工艺设计奠定初步的基础。

《陶瓷工艺原理》是继材料结构、材料物理化学、材料性能等技术基础课程之后开出的——门专业课。其内容包括原料性质、坯体与釉的工艺基础及陶瓷生产过程四部分。目的在于让学生熟悉陶瓷生产中共同性的工艺过程及过程中发生的物理-化学变化,理解工艺因素对陶瓷产品性质与结构的影响,能够从技术与经济的角度分析陶瓷生产中的问题和提出改进生产的方案。

目 录

绪 言	(1)
-----	-------

第一篇 原 料

第一章 概 述	(1)
第二章 原料各论	(3)
第一节 氧化物类原料	(3)
第二节 硅酸铝类原料	(15)
第三节 碱土硅酸盐类原料	(37)
第四节 含碱硅酸铝类原料	(42)
第五节 碳酸盐、硫酸盐及磷酸盐类原料	(48)
主要参考文献	(54)

第二篇 坯体的工艺基础

第三章 坯体组成的确定	(55)
第一节 陶瓷坯体的组成	(55)
第二节 确定配方的依据	(63)
第三节 坯料配方的计算	(63)
主要参考文献	(78)
第四章 坯料的成型性能	(79)
第一节 可塑泥团的成型性能	(79)
第二节 泥浆的成型性能	(85)
第三节 压制用粉料的成型性能	(99)
第四节 调整坯料性能的添加剂	(104)
主要参考文献	(114)
第五章 坯体的结构与形成	(115)
第一节 坯体的显微结构	(115)
第二节 普通陶瓷坯体形成过程的变化	(123)
主要参考文献	(135)
第六章 坯体性质的控制	(136)
第一节 陶瓷性能与材料键性、结构的关系	(136)
第二节 陶瓷强度的控制	(141)
第三节 陶瓷光学性质的控制	(164)
第四节 陶瓷介电、磁学性质的控制	(167)
主要参考文献	(182)

第三篇 釉层的工艺基础

第七章 釉料的组成	(184)
第一节 釉的分类	(184)
第二节 确定釉料组成的依据	(185)
第三节 釉料配方的计算	(190)
主要参考文献	(201)
第八章 釉层的形成	(202)
第一节 釉层形成过程的反应	(202)
第二节 釉料与坯体的作用	(208)

第三节 釉层的显微结构	(211)
主要参考文献	(221)
第九章 釉层的性质	(222)
第一节 釉层的物理化学性质	(222)
✓ 第二节 坯-釉适应性	(236)
第三节 釉的析晶	(240)
主要参考文献	(244)
第四篇 生产过程	
第十章 原料的处理	(245)
第一节 <u>原料的精选</u>	(245)
第二节 原料的预烧	(249)
第三节 原料的合成	(250)
主要参考文献	(259)
第十一章 坯料的制备	(260)
第一节 坯料的种类和质量要求	(260)
第二节 原料的细粉碎	(262)
第三节 泥浆的脱水	(272)
第四节 造粒	(276)
第五节 坯料的陈腐和真空处理	(278)
主要参考文献	(281)
第十二章 陶瓷成型方法与模具	(282)
第一节 注浆成型	(282)
第二节 <u>可塑成型</u>	(291)
第三节 压制成型	(299)
第四节 成型模具	(304)
主要参考文献	(313)
第十三章 生坯的干燥	(314)
第一节 干燥的工艺问题	(314)
第二节 干燥制度的确定	(320)
第三节 干燥方法	(323)
主要参考文献	(330)
第十四章 施 釉	(331)
第一节 釉浆的制备	(331)
第二节 施釉	(333)
主要参考文献	(336)
第十五章 烧 成	(337)
第一节 烧成制度的制订	(337)
第二节 低温烧成与快速烧成	(350)
第三节 烧成新方法	(355)
第四节 窑具	(369)
主要参考文献	(383)
附 录	
I 几种离子的半径	(384)
II 釉料组成分类表	(387)

第一篇 原 料

第一章 概 述

陶瓷工业中使用的原料品种繁多。从其来源可分为天然原料及化工原料。前者是天然岩石或矿物。但是，天然原料由于成矿环境的复杂，不可能以单一的、纯净的矿物产出，往往共生或混入不同的杂质矿物，使化学组成不纯，因此只使用天然原料已不能满足陶瓷工业生产的要求。而且随着陶瓷工业的发展，新型陶瓷材料及新的品种不断涌现，对化工原料的品种及数量的要求将愈来愈多。例如：配制色坯、釉、制品的表面装饰都需要化工原料；某些功能陶瓷材料以及具有耐高温、高硬度、高强度的结构陶瓷材料等都需要使用纯度较高的化工原料。化工原料是指将天然原料通过化学方法或物理方法进行加工提纯，使化学组成得以富集，以达到一定性能和纯度要求的原料。

根据化工原料的纯度可以将其分成不同的等级。在我国一般分为四个等级：工业纯、化学纯、分析纯、光谱纯。从纯度来说这四个等级为：工业纯<化学纯<分析纯<光谱纯。对于同一等级的化工原料，其纯度有一定的波动范围，而且根据产地、原料及生产方法的不同，每一等级的纯度标准也有所差异。一般说来，工业纯含量约在80~90%之间；化学纯大致为95~99%；分析纯约为99~99.9%左右；光谱纯在99.9~99.99%左右。对于高纯度与超高纯度的化工原料来说，一般把ppm($\mu\text{g/g}$)以上的含量称为微量浓度，把低于ppm的含量称为痕迹浓度。在生产或科学研究中，应根据不同的用途选择原料的纯度等级。如所选原料纯度太低，往往达不到产品的质量要求，若选用原料纯度太高，又会增加产品的成本，造成不必要的浪费。通常，在陶瓷生产中，釉料选用原料的纯度比坯料要高。科研中一般采用纯度较高的原料，如分析纯原料多用于实验室或科研中，光谱纯的原料则用于光谱分析。

本篇介绍的天然原料着重介绍我国所产原料的成因、产状、组成和特性。化工原料则选择若干主要的品种，阐述其组成、结构及性质的关系。

影响陶瓷产品性能、质量的因素很多。归纳起来可以分为两类：一类是与原料质量有关的因素；另一类是与生产过程有关的因素。前者是影响产品性能和质量的内因，是根本的因素；后者是外因，是变化的条件。一般说来，缺少符合质量标准的原料，要制造性能合格、质量高的产品是十分困难，甚至是不可能的。我国幅员广阔，各地生产的天然矿物或岩石原料，其组成和性质可因成因和产状的不同而有颇大的差异。对于化工原料来说，也往往因为制造工厂采用原料的不同或生产方法的差异，使其组成和性质不一致。这样，就要求我们掌握原料的组成和特性，并根据陶瓷产品性能的要求来选用不同品位或纯度的原料。也就是说，为了充分利用物质资源，对性能要求严格的产品，需要采用品位上乘和纯度较高的原料。而一般的产品，则可用品位较低和杂质较多的原料，以做到更合理地按质用料、物尽其用。

我们还应注意到：原料质量和生产过程这类因素对陶瓷产品质量的影响并不是孤立无关的。原料的组成、物理性质和工艺性质都会影响到生产过程的安排。例如，若使用原生粘土为原料，如果粘土中游离石英过多，则可能要增加淘洗这一工序。但是，生产方法与过程若选择恰当，各工序质量控制严格，则质量稍差的原料也可以制造出合格的产品。因此，我们应一方面正确选用原料，另一方面发挥主观能动性，从生产的方法与工艺过程着手，积极采取措施，以期获得优质、高产、低成本的陶瓷产品。

更应注意的是陶瓷工业用原料标准化的重要性。所谓陶瓷原料标准化是指对天然原料的原矿进行加工精制：进行分选、除杂质、粉碎和混合等预处理，严格按矿物组成、化学组成和颗粒组成的不同并考虑使用的要求实行合理分级，以供陶瓷厂家选用。不同等级的原料有不同的质量标准。这样既可满足陶瓷厂家的要求，又使自然资源得到了充分合理的利用，避免了乱采乱挖、浪费资源的现象。更重要的是陶瓷厂家避免了原料质量经常波动而导致产品质量的不稳定，影响生产管理及经济效益。

第二章 原料各论

第一节 氧化物类原料

一、二氧化硅 (SiO_2)

二氧化硅在地壳中的丰度约为60%。含二氧化硅的矿物种类很多,大部分以硅酸盐矿物形成岩石。陶瓷工业用的二氧化硅原料主要是结晶状的矿石——石英。在岩浆岩中以矿脉形式出现的较纯的石英称脉石英 ($\text{SiO}_2 > 99\%$); 在沉积岩中以 SiO_2 胶结石英砂组成岩石称石英砂岩或硅质砂岩 ($\text{SiO}_2 = 90 \sim 95\%$); 在变质作用下砂岩转变成石英岩或石英片岩 ($\text{SiO}_2 \approx 97\%$)。地面岩石风化后呈松散粒状沉积在河滩的称为硅砂或石英砂。上述各种石英多以块状或粒状产出。

二氧化硅在常压下有七种结晶态和一个玻璃态。它们是 α -石英*、 β -石英、 α -鳞石英、 β -鳞石英、 γ -鳞石英、 α -方石英、 β -方石英。这些晶态在常压和在一定的温度条件下其结晶型态、结构会互相转化,在晶体型态转化的同时,体积会发生变化。一般说来,石英原料在温度升高时,其比重减少,结构松散,体积膨胀;当冷却时,其比重增大,体积收缩。这些晶体型态及其性质和它们相互转化时的体积效应如表2-1和表2-2所示。

表2-1

石英的结晶型态及性质

结晶型态	晶系	折 射 率			比 重	线膨胀系数 (0~100℃) $\alpha \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	该状态的稳定温度范围
		N_o N_g	N_m	N_o N_p			
β -石英	三方	1.553		1.544	2.651 (20℃)	12.3	573℃以下
α -石英	六方	1.546		1.538	2.533 (570℃)	—	573~870℃
γ -鳞石英	斜方	1.473	1.470	1.469	2.31 (20℃)	21.0	117℃以下
β -鳞石英	六方				2.24 (117℃)	—	117~163℃
α -鳞石英	六方				2.228 (163℃)	—	870~1470℃
β -方石英	四方	1.484		1.487	2.34 (20℃)	10.3	150~270℃以下
α -方石英	等轴				2.22 (300℃)	—	1470~1713℃
石英玻璃	非晶质			1.460	2.21	0.5	1713℃以上

石英是瘠性原料,在陶瓷坯料中的石英颗粒常呈多角的尖棱状,提供了生坯水分快速排

表2-2

石英型态转化时的体积效应（计算值）

晶型转化的快慢	晶型转化	晶型转化时的温度(℃)	该温度下型态转化时的体积效应(%)
缓慢转化	α -石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	870	12.7
	α -石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1200~1350	17.9
	α -石英 $\rightarrow$ 石英玻璃	1000(计算值)	15.5
	石英玻璃 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000~1200	0.4
快速转化	β -石英 $\rightarrow\alpha$ -石英	573	0.82
	γ -鳞石英 $\rightarrow\beta$ -鳞石英	117	0.20
	β -鳞石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	163	0.20
	β -方石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	180~270	2.80

出的通路,增加了生坯的渗水性,有利于施釉工艺,且能缩短坯体的干燥时间和减少坯体的干燥收缩。当陶瓷烧成过程中,石英的体积膨胀可以起着补偿坯体收缩的作用。但在冷却过程中,若在熔体固化温度以下降温过快,坯体中未反应的石英(称为残余石英)以及方石英会因晶型转化的体积效应给坯体产生相当大的内应力而产生微裂纹,甚至导致开裂,影响陶瓷产品的抗热震性和机械强度。此外,高温下石英会部分地溶解于液相中,提高液相粘度,而未熔化的石英颗粒构成了坯体的骨架,起增强的作用,减少坯体变形的可能性。

我国一些地区的石英原料的化学组成列于表2-3中。

表2-3

我国各地石英的化学组成

产地	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (TiO ₂)	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	灼减
吉林江蜜蜂石英	99.15	0.14	0.26	—	—	—	—	—
河北邯鄲石英	98.63	0.24	0.04 (0.01)	0.11	—	0.05	0.10	0.07
山东泰安石英	99.48	0.36	0.10	—	—	—	痕	0.03
内蒙古包头石英	99.79	痕	0.06	0.18	—	—	—	0.34
安徽凤阳黄泥铺石英	99.48	0.30						
江西星子石英	98.17	0.83	0.07	0.14	0.56	—	—	0.26
江苏东海石英	98.60	0.76	0.32	0.23	0.25	—	—	痕
湖南长沙石英	99.50	0.10	0.30	—	—	—	—	—
广东潮州桑浦石英	99.53		0.19	痕	0.04	—	—	—

二、二氧化锆(ZrO₂)

在自然界中,游离的二氧化锆只有单斜锆石(也称斜锆矿或斜锆石)。通常以不规则的块状出现在碱性岩如霞石正长岩中。晶形完整者很少见,呈黑色或灰黑色,比重为5.5~6.0,或以重砂形式存在于砂积矿床中,与锆英石、电气石、钦铁矿及其它稀土矿物共生,产量很少,且杂质较多。

工业中使用的二氧化锆都是化工原料,由锆英石(ZrO₂·SiO₂)精矿用碱法(如氢氧化钠、

ZrO₂

碳酸钠或石灰)进行分解,再用酸处理得到的氧氯化锆(ZrOCl_2),最后经煅烧制得的二氧化锆是白色微黄的粉末,有时呈粒状的多孔状聚集体。杂质中常含有 HfO_2 , 因它与 ZrO_2 化学性质十分相近,不易分离而存在于 ZrO_2 中。

ZrO_2 有三种晶型,在常温下都是单斜型锆石,在约 1160°C 以上转化为四方型晶体,这转变是可逆的,且伴有体积效应(约7%)。参看图2-1及图2-2。

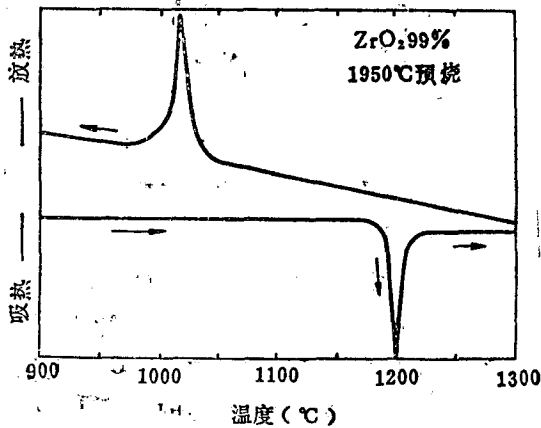


图2-1 ZrO_2 的差热分析曲线

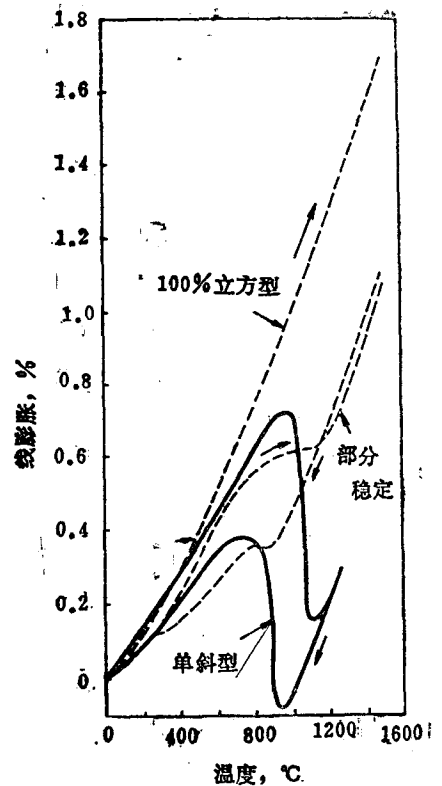


图2-2 ZrO_2 的热膨胀曲线

在差热曲线上的吸热谷相当于单斜型转化为四方型,同时体积收缩。当加热到 2300°C 以上会转化为等轴型晶体。这些变体的物理性质见表2-4。四方型和单斜型的晶体结构如图2-3所示。

表2-4 ZrO_2 变体及其物理性质

ZrO_2 变体名称	低温型斜锆石	高温型 ZrO_2	高温型 ZrO_2
晶 系	单 斜	四 方	等 轴
光 性	二轴晶(一)	一轴晶(一)	
折 射 率	2.1~2.2		
晶格常数(nm)	$a = 0.521$ $b = 0.526$ $c = 0.5375$ $\beta = 99^\circ 58'$	$a = 0.5074$ $c = 0.516$	$a = 0.5110$
比 重	5.68	6.10	6.27
熔 点($^\circ\text{C}$)	2850 ± 25		
热膨胀系数 $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	8.0(20~1080 $^\circ\text{C}$)	21(1150~1700 $^\circ\text{C}$)	

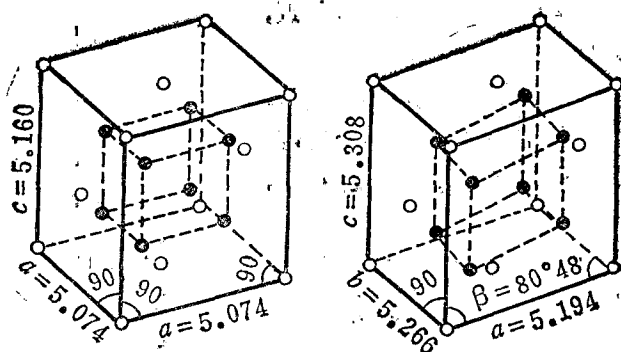


图2-3 ZrO_2 的四方型（左）和单斜型（右）变体的晶体模型图

○—Zr ●—O

ZrO_2 四方型与单斜型之间的可逆转化带来的体积效应，往往会使含 ZrO_2 的产品烧成时出现裂纹。因此需要加入稳定剂，在高温下能和 ZrO_2 形成立方型固溶体。后者在很宽的组成范围与温度范围内维持固有结构，不发生晶型转变，无体积变化。但近来含 ZrO_2 系统相平衡的研究结果表明，立方型固溶体在常温某些情况下也并不是真正长期稳定的，只是转变得慢而已。 ZrO_2 的稳定剂通常采用二价或三价立方晶系氧化物，其金属离子半径和 Zr^{4+} 半径相近， $\text{Me}-\text{O}$ 键要比 ZrO_2 更易电离，例如 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 、 CeO_2 或它们的复合体。加入稳定剂后，由于加入的金属离子和 Zr^{4+} 不等价置换，形成氧离子空位。而且立方 ZrO_2 中 Zr^{4+} 位于 O^{2-} 简单立方体的体心位置，配位数为 8， O^{2-} 位于阳离子四面体的中心，配位数为 4，但 Zr^{4+} 只占 O^{2-} 立方体的一半位置，因而晶胞中心有很大空隙，利于 O^{2-} 移动，导致 ZrO_2 高温下（ 1000°C 以上）离子电导率增大。利用稳定 ZrO_2 的这种性质，可制成高温发热体、燃料电池的扩散隔膜、测氧的敏感元件等。

全稳定的 ZrO_2 热膨胀系数大，其抗热震性不如部分稳定的 ZrO_2 好。此外，部分稳定 ZrO_2 还可用来增韧陶瓷材料。因为脆性材料的微裂纹前端存在着应力场，它有利于未稳定的四方相向单斜相转变，相变区域的体积膨胀在材料中形成压应力，抑制裂纹的扩展，达到增强韧性的要求。

锆英石不仅是制造 ZrO_2 的原料，也可直接用于生产陶瓷和配制釉料。锆英石是四方晶系、一轴晶正光性的柱状晶体。折射率高（ $N_e = 1.968 \sim 2.015$ ， $N_o = 1.929 \sim 1.960$ ），平行消光，正延性，干涉色很高，比重为 $4.1 \sim 4.7$ ，硬度为 7.6。它是岩浆岩早期结晶的副矿物之一，由于抗风化力强，常沉积富集而成矿砂产出，伴生矿物为独居石、石英、钍石、金红石、钦铁矿等，其杂质成分有 Fe、Hf、Th、U、Ti、Y 等。其颜色因岩浆岩的种类、生成的地质年代和条件而呈不同颜色。锆英石矿物本身不属放射性物质，但其伴生矿物独居石、钍石、磷钇矿具有放射性。大量使用时，应该有防护措施。

锆英石的理论化学组成为 ZrO_2 67.2%， SiO_2 32.8%，由冲积砂矿、海滨砂矿经选矿富

集获得的锆英石精矿，可供制造合金、陶瓷、耐火材料、玻璃等部门使用。它的分类和技术条件在冶金部标准（YB834—75）已作规定，见表2-5。

表2-5

锆英石精矿分类和技术条件(YB834—75)

级 别		(Zr,Hf)O ₂ % (不少于)	杂 质 含 量 % (不大于)		
			TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
一级品	一 类	65	0.5	0.15	0.30
	二 类	65	1.0	0.30	0.30
二 级 品		63	2.0	0.50	0.70
三 级 品		60	3.0	0.80	1.00

三、二氧化钛 (TiO₂)

二氧化钛是自然界中分布得很广的一种化合物。TiO₂的天然矿物有金红石、板钛矿和锐钛矿三个结晶型态，以金红石在岩石中产出最为常见。

工业中使用的TiO₂通常是用钛铁矿 (FeTiO₃) 用硫酸水解法处理而制得TiO(OH)₂胶体，将其煅烧而制成工业 TiO₂，其纯度为 98% 左右，少量的杂质成分为 SiO₂、Al₂O₃、SO₃ 和 P₂O₅ 等。

TiO₂有高的折射率和反射率，有较强的色散性，对各种波长的可见光呈漫反射而显白色，故TiO₂是一种优良的白色颜料，这就是TiO₂称为钛白粉的由来。其晶体结构见图2-4。

二氧化钛是一种白色带微黄的粉末，它的三个晶型的结构常数及物理性质见表2-6。这些变体中，只有金红石是稳定的。锐钛矿在没有熔剂的情况下于 915℃ 不可逆地转变为金红石；当有H₂O存在的条件下，转化温度可低于 400℃；当有熔剂存在的情况下转化温度接近于 400℃。若存在 Zn²⁺、Al³⁺、Nb⁵⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻ 等杂质会妨碍转化，提高转化温度。

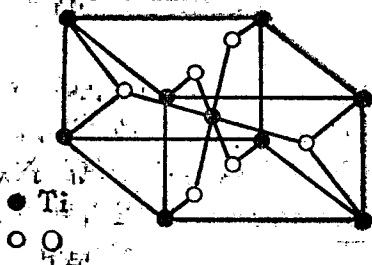


图2-4 金红石的晶体结构图

板钛矿在一般的条件下为亚稳相，它与锐钛矿或金红石之间的转化温度到目前尚无确切数据。但有报导认为在 800~1040℃ 的温度范围内，板钛矿能转化为金红石；若在有机酸之类的熔剂存在下，板钛矿可在远低于 800℃ 的低温下便转化成金红石。板钛矿转变成金红石也是不可逆的。

通过化学处理钛铁矿所得的工业TiO₂，其晶型随生产的制度而定，或是锐钛矿、或是金红石，而板钛矿则只存在于天然矿石中。TiO₂转变为金红石的温度决定于制备的方法、煅烧时的气氛性质以及所含杂质离子的种类等因素。

以钛铁矿为原料，由硫酸盐溶液中沉淀而得的中间产物，煅烧至 800~1000℃ 即转变为

表2-6

TiO₂ 的晶型和物理性质

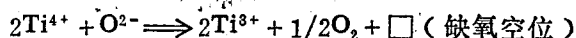
晶型名称	金红石	锐钛矿	板钛矿
晶系	四方	四方	斜方
形态	柱状	板状	板状
晶格常数 nm	0.458	0.373	0.914
			0.544
	0.295	0.937	0.515
折射率	2.605	2.561	2.585
			2.586
	2.901	2.488	2.741
比重	4.24~4.27	3.84~3.90	3.90~4.0
硬度	6~6.6	5.5~6	5.5~6
介电常数(1MC)	⊥C轴89 ∥C轴173 平均114	31	78
转化温度(℃)		915	650
熔点(℃)	1830		

金红石。TiO₂在还原气氛中煅烧时，可以加速其转化过程，这时，TiO₂晶格中的氧离子空缺增多，有助于晶格的重新排列。在还原气氛中有少量的Ti_nO_{2n-1}相出现，这个新的相Ti_nO_{2n-1}是金红石形成时的晶核中心，故有利于向金红石转变。实践证明，还原气氛浓度愈大，向金红石转变的速度就愈大。不过在这种情况下烧后的TiO₂会从白色变成灰色或蓝灰色，说明有低价的钛离子存在。

当杂质离子价数小于4时，在煅烧过程中，这些离子半径较小的离子(Mg²⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Co²⁺)会进入二氧化钛的晶格中，破坏了晶格中的电价平衡，为了维持晶体中的电中性，必须要失去负电荷，形成氧离子空缺，这样便减少了结构重排时必要克服的应力，从而促进了向金红石的转化。但是当杂质离子价数大于4时(如S⁶⁺、P⁵⁺、Sb⁵⁺……)，由于晶格中多置入了正电荷，为保持晶体中的电中性，晶体内部会获得负电荷，减少氧离子空缺的浓度，因此降低了向金红石转变的速度。

除此之外，杂质离子还会影响二氧化钛的还原性能，TiO₂是一种变价氧化物，在高温(如1500℃以上)还原条件下，长期在高温高湿直流电场下使用或有杂质存在的情况下，TiO₂会失去一定量的氧极易生成低价氧化物。这时在外观色泽上，由TiO₂的黄白色变为灰色、更甚者可呈更深的蓝黑色。实践证明，钛的氧化物可以O:Ti的比值小于2的非化学计量的结晶相存在。这种晶相失去了氧，在晶格中O²⁻的位置上产生空位，与此同时在空位的周围有两个Ti³⁺离子生成，因而原来的晶格仍保持着电中性而未遭破坏。耶利希(Ehrlich P.)将Ti和TiO₂的各种不同配比的配料加热，制成了各种低价氧化物，阐明了氧化度与颜色的关系，(见表2-7)。

二氧化钛在加热过程中还原或脱氧现象可用下式表示：



在有缺氧空位的晶格中，空位附近的钛离子为了保持结构内的电中性，部分Ti⁴⁺俘获多余的

表2-7

钛的低价氧化物及其氧化度

氧化度 TiO_n	颜色	氧化物相	晶体结构
$TiO_{2.0}-TiO_{1.9}$	白色	TiO_2 (金红石)	金红石型
$TiO_{1.8}-TiO_{1.75}$ $TiO_{1.75}-TiO_{1.65}$	深蓝色 黑蓝色	Ti_3O_5 (黑钛石)	假板钛矿型
$TiO_{1.65}-TiO_{1.50}$ $TiO_{1.44}-TiO_{1.33}$	深紫色 深褐色	Ti_2O_3	刚玉型
$TiO_{1.25}$ $TiO_{1.12}$ $TiO_{1.0}$	淡褐色 青铜色 浅青铜色	TiO	岩盐型

电子, 被俘获的电子和 Ti^{4+} 结合较松, 脱离 Ti^{4+} 束缚所需的能量小, 容易跃迁到导带中, 参与电导。而且缺氧空位俘获电子后形成色心, 引起了强烈的电子松弛极化, 因而增强了电导和损耗。随着脱氧程度的增加, 松结合电子的数量也加多, 载流子密度加大, TiO_2 变为半导体甚至为导体。

物质的颜色是和光的吸收有关的。经过还原的金红石既存在着松结合电子, 那就可能吸收部分可见光, 使该电子由低能级激发为高能级, 随着还原程度的增加, 缺陷数目也增多, 光吸收也便增强而使色泽加深。

TiO_2 是陶瓷工业中常用原料之一。目前, 绝大多数电容器陶瓷都是含钛陶瓷。在半导体陶瓷中 TiO_2 也是一种重要的原料。在建筑、卫生陶瓷和普通陶瓷中, 可用氧化钛作坯料的着色剂, 使坯体着成淡黄色调(象牙黄), 也可与其它氧化物一起配制成不同的色剂。另外, 它也是一种良好的低温乳浊剂, 常与 ZnO 及 CaO 配合使用, 可制得具有较好覆盖能力的乳浊釉。

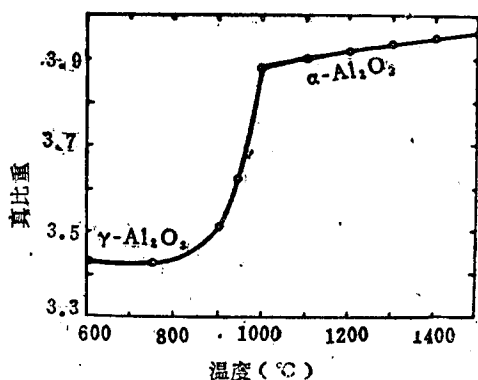
四、氧化铝(Al_2O_3)

氧化铝在地壳中含量非常丰富, 在岩石中平均含量为15.34%, 是自然界中仅次于 SiO_2 存量最多的氧化物。

陶瓷工业用的氧化铝主要有下面几种:

(一) 氧化铝原料的种类

1. 工业氧化铝——是一种白色松散粉状的晶体, 是由许多小于 $0.1\mu m$ 的微晶组成的多孔球状集合体, 其平均粒径约为 $40\sim 70\mu m$, 气孔率达50%。工业氧化铝是以 $\gamma-Al_2O_3$ 为主, 其次是 $\alpha-Al_2O_3$ 和少量的 $\beta-Al_2O_3$, 所含杂质主要是 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 。 $\gamma-Al_2O_3$ 为等轴晶系晶体, 比重为3.62, 折射率 $n=1.696$, 它是低温型态的 Al_2O_3 , 在 $950\sim 1500^\circ C$ 范围内不可

图2-5 $\gamma-Al_2O_3$ 的加热比重变化

逆地转化为稳定型的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。参阅图2-5。

工业 Al_2O_3 一般以含铝量高的天然矿物铝土矿（它的主要矿物为铝的氢氧化物如一水硬铝石、一水软铝石、三水铝石等氧化铝的水化物组成）和高岭土为原料，通过化学处理除去硅、铁、钛等杂质而制得，它的矿物成分绝大部分是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

我国工业氧化铝的质量等级标准见表2-8。

表2-8 工业氧化铝的质量标准

成分	含量(%)				
	一级	二级	三级	四级	五级
Al_2O_3	>98.6	$\nless 98.5$	$\nless 98.4$	$\nless 98.3$	$\nless 98.2$
SiO_2	$\nless 0.02$	$\nless 0.04$	$\nless 0.06$	$\nless 0.08$	$\nless 0.10$
Fe_2O_3	<0.03	$\nless 0.04$	$\nless 0.04$	$\nless 0.04$	$\nless 0.04$
Na_2O	0.50	0.55	0.60	0.60	0.60
灼 减	<0.8	$\nless 0.8$	$\nless 0.8$	$\nless 0.8$	$\nless 1.0$

2. 电熔刚玉

电熔刚玉是以工业氧化铝或富含铝的原料在电弧炉中熔融，缓慢冷却使晶体析晶出来的，它的 Al_2O_3 含量可达99%以上， Na_2O 含量可少于0.1~0.3%。电熔刚玉的矿物组成主要是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。纯正的电熔刚玉呈白色，称为白刚玉，熔制时加入氧化铬，可制成红色的铬刚玉，加入氧化锆时可制成锆刚玉，电熔刚玉中含有 TiO_2 则称钛刚玉。这一系列的电熔刚玉由于熔点高、硬度大，是制造高级耐火材料、高硬磨料磨具的好原料。

表2-9 氧化铝的变体与物理性能

晶相名称		刚玉	γ -铝氧	钠 β -铝氧	钾 β -铝氧	钙 β -铝氧	钡 β -铝氧
化学式		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
晶系		三方	等轴	六方	六方	六方	六方
晶格常数 (nm)	a	0.4785	0.791	0.5594	0.554	0.554	0.556
	c	1.2991		2.253	2.183	2.183	2.267
硬度		9		5.5~6.0	5.5~6.0	5.5~6.0	5.5~6.0
比重		3.92~4.0	3.42~3.62	3.249	3.370	3.54	3.69
折 射 率	N_o	1.760		1.630	1.639	—	—
	N_e	1.768	1.696	1.668	1.670	—	—
膨胀系数		$8.8\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	—	—	$7.7\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	—	—
加热变化		稳定，在各温度下不变，熔点为2050℃	950℃以上开始转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	在1500~1700℃之间分解为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和碱(或碱土)金属氧化物，在还原气氛中于1450~1500℃即可转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			

(二) 氧化铝的主要晶型

从氧化铝晶体结构的角度来看,可存在许多结晶型态,大部分是由氢氧化铝脱水转变为稳定结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时所生成的中间相,它们的结构是不完整的、在高温下是不稳定的,最后都转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在这些变体中, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是常见的; $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 实际上不是氧化铝的变体,而是一种含碱金属(或碱土金属)的铝酸盐(其通式为 $\text{R}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{RO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$)。下面主要介绍与陶瓷生产关系密切的几种变体: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构和性质。见表2-9。

1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的矿物名称为刚玉,属三方柱状晶体。晶体结构中的氧离子形成六方最紧密堆积,铝离子则分布在六个氧离子围成的八面体中心(即八面体的空隙中)。由于 Al_2O_3 中氧离子与铝离子的比例为3:2,所以铝离子只能填充八面体空隙的三分之二,组成 Al-O_6 八面体共面,两个较为靠近的 Al^{3+} 之间发生斥力,因而两组氧离子层之间的 Al^{3+} 并不处于同一水平面内,而是稍为错开的,见图2-6。

由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有熔点高、硬度大、耐化学腐蚀、优良的介电性能,是氧化铝各种型态中最稳定的晶型。所以用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料制造的陶瓷材料,其机械性能、高温性能、介电性能及耐化学腐蚀性都是非常优越的。

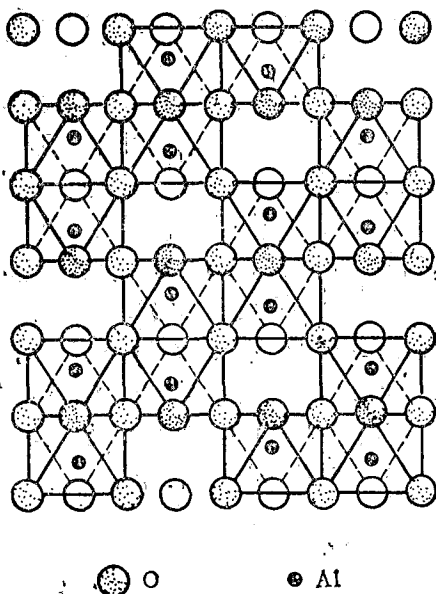


图2-6 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构在(1010)上投影

2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是氧化铝的一种低温型态,晶体结构中的氧离子占据了立方晶格的八个顶点,成立方紧密堆积;铝离子填充于氧离子的堆积空隙中,属尖晶石型结构。由于晶格松散,堆积密度小,故比重也较小。即 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒成多孔状球体、空隙大,故吸附力强,成分中常有一定量的金属氧化物。它在高温下($950\sim 1500^\circ\text{C}$)会不可逆地转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。但转化的速度和转化的完全程度取决于 Al_2O_3 的纯度、制备条件和颗粒大小。为了加速转化,通常加入氟化物(如 NH_4F 、 CaF_2 、 AlF_3)或硼酸作矿化剂,加入的数量约为0.3~3%,使用硼酸作矿化剂时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转化温度为 1450°C ,而用 NH_4F 则温度可降至 1250°C 就可转化。矿化剂的加入不仅仅使转化温度降低,还可使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的杂质成分如 Na_2O 等形成挥发性盐类(如 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$),在高温下逸出,从而提高了 Al_2O_3 原料的纯度。当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化时,比重增加,体积收缩约14.3%,并放出 4.106J/kg 的热量。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不存在于自然界中,只能用人工方法制取。因它在高温下不稳定,生产中将其高温下煅烧使之转化成稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后才作为陶瓷原料使用的。

3. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一大类铝酸盐的总称,它的通式为 $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3$ 。M可为 Ag^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 等阳离子。其中以 $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 最有实用价值。它的 Na_2O 含量在一定范围内变动。随着通式中X值的不同有两种结构: $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)和 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$)。 $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构是由 $[\text{NaO}]^-$ 和 $[\text{Al}_{11}\text{O}_{18}]^+$ 类似尖晶石单元交叠