

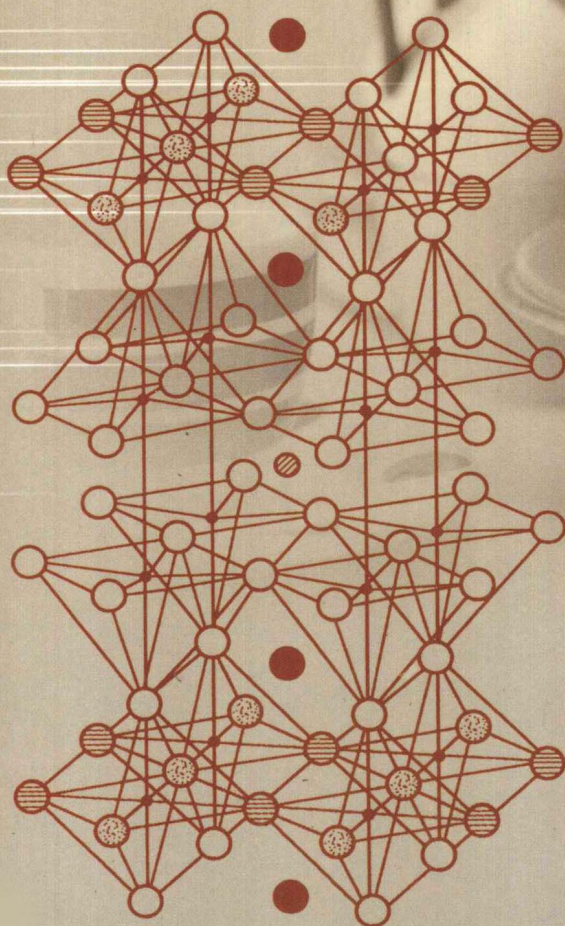
材料科学与工程系列教材

CAI LIAO KE XUE YU GONG CHENG XI LIE JIAO CAI

陶瓷材料导论

TAOCICAILIAODAOLUN

总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅
总主审 蒋成禹 廖 波 刘永兵
主 编 关长斌 郭英奎 赵玉成
主 审 谢辅洲 孙文山



哈尔滨工程大学出版社

陶瓷材料导论

主编 关长斌 郭英奎 赵玉成

主审 曹茂盛 戴金辉

哈尔滨工程大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷材料导论/关长斌,郭英奎,赵玉成主编. — 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2005
ISBN 7-81073-694-9

I. 陶… II. ①关…②郭…③赵… III. 陶瓷 - 无机材料 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 055606 号

内 容 简 介

本书介绍了陶瓷材料的分类和结构、显微组织和相变、陶瓷的性能和制造工艺,系统地阐述了普通陶瓷、结构陶瓷、功能陶瓷、智能陶瓷、纳米陶瓷和陶瓷基复合材料的组成、性能、工艺及其与显微组织和结构之间的关系,以及在各方面的应用等。内容丰富新颖,注意吸收了国内外陶瓷材料的最新技术和成果。

本书除作为大学本科生、研究生教材外,也可作为从事陶瓷材料研究与管理等工程技术人员的参考书。

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市南通大街145号 哈尔滨工程大学11号楼
发行部电话:(0451)82519328 邮编:150001
新华书店经销
哈尔滨工程大学印刷厂印刷

*

开本 787mm×1 092mm 1/16 印张 18.75 字数 459 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月第 1 次印刷

印数:1—2 000 册

定价:25.00 元

前 言

陶瓷材料是国民经济和人民生活不可缺少的重要组成部分。随着科学技术的不断发展,对材料的性能提出了越来越高的要求。因而涌现出许多新型陶瓷材料,如高温陶瓷、铁电陶瓷、压电陶瓷、超导陶瓷、智能陶瓷、纳米陶瓷、陶瓷基复合材料等等。由于陶瓷具有优良的耐热性、耐磨性、耐腐蚀性,以及高强度和高硬度等特点,因此在国防、机械、冶金、化工、建筑、电子、生物等领域得到了广泛应用。例如:陶瓷发动机、陶瓷轴承、陶瓷刀具、陶瓷存储器、陶瓷人工骨、陶瓷超导体等等,相继问世。可以预言,在 21 世纪陶瓷材料将会得到更加突飞猛进的发展。作为材料科学与工程专业的学生有必要学习和掌握陶瓷材料方面的科学知识,这就是本书编写的主要目的。

为了跟上时代发展的步伐,依照科学性、先进性和系统性的原则,综合了国内现有教材和书籍的有益内容,吸收了国内外陶瓷材料科学的最新技术和最新成果,结合几年来的教学实践编写了本书。本书内容主要包括两个方面:一方面是陶瓷的基础理论知识,全面地介绍了陶瓷的结构、显微组织和相变、陶瓷的性能和制造工艺;另一方面,系统地阐述了普通陶瓷、结构陶瓷、功能陶瓷、智能陶瓷、纳米陶瓷和陶瓷基复合材料的组成、性能、工艺,及其与显微组织和结构之间的关系,以及在各个领域中的应用等。本书既照顾了陶瓷材料的传统内容,又率先推出陶瓷研究最前沿方面的内容,使学生尽快掌握陶瓷材料最先进的科学知识。

全书共分 7 章,第 1,5~7 章由燕山大学关长斌编写,第 2 章由燕山大学赵玉成编写,第 3 章由哈尔滨理工大学郭英奎编写,第 4 章由哈尔滨工程大学陈玉金、马文友编写。全书由关长斌统稿,由北京理工大学材料系曹茂盛和清华大学材料系戴金辉主审。

本书在编写过程中,参考和引用了一些文献和资料的有关内容,并得到了哈尔滨工程大学出版社大力指导,得到了清华大学、北京理工大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、燕山大学等兄弟院校的大力支持和协作,谨在此一并致谢。

由于编者水平有限,书中不足之处在所难免,恳请同行和读者批评指正。

编者

2005 年 4 月

目 录

第1章 陶瓷总论	1
1.1 陶瓷的分类	1
1.2 陶瓷的结构	3
1.3 陶瓷的显微组织	10
1.4 陶瓷的相变	14
1.5 陶瓷的性能	19
1.6 陶瓷的制造工艺	31
参考文献	36
第2章 普通陶瓷	38
2.1 日用陶瓷	38
2.2 建筑陶瓷	40
2.3 电瓷	42
2.4 化工陶瓷	45
参考文献	48
第3章 结构陶瓷	49
3.1 氧化物结构陶瓷	49
3.2 碳化物结构陶瓷	62
3.3 氮化物结构陶瓷	68
3.4 硼化物结构陶瓷	78
参考文献	81
第4章 功能陶瓷	83
4.1 电功能陶瓷	84
4.2 磁功能陶瓷	136
4.3 光功能陶瓷	147
4.4 生物功能陶瓷	178
参考文献	182
第5章 智能陶瓷	183
5.1 智能陶瓷的概念及结构	183
5.2 压电智能陶瓷	187
5.3 形状记忆智能陶瓷	191
5.4 电流变智能陶瓷	192
5.5 复合智能陶瓷	194
5.6 智能陶瓷的发展前景	195
参考文献	199

第 6 章 纳米陶瓷	201
6.1 纳米陶瓷微粒	201
6.2 纳米陶瓷纤维	218
6.3 纳米陶瓷薄膜	225
6.4 纳米陶瓷固体	234
参考文献	251
第 7 章 陶瓷基复合材料	253
7.1 陶瓷基复合材料概述	253
7.2 颗粒增强陶瓷基复合材料	261
7.3 晶须增强陶瓷基复合材料	269
7.4 纤维增强陶瓷基复合材料	275
7.5 陶瓷基复合材料的制备工艺	280
7.6 陶瓷基复合材料的应用	289
参考文献	293

第 1 章 陶瓷总论

以粉体为原料,通过成型和烧结等所制得的无机非金属材料制品统称为陶瓷。本章主要介绍陶瓷的种类、陶瓷的晶体结构和玻璃体结构、陶瓷的显微组织和相变、陶瓷的力学性能和热学性能以及陶瓷的制造工艺等。

1.1 陶瓷的分类

陶瓷的种类繁多,根据陶瓷的化学组成、性能特点、用途等不同,可将陶瓷分为普通陶瓷和特殊陶瓷两大类。

1.1.1 普通陶瓷

普通陶瓷又称传统陶瓷,主要是由粘土、长石和石英为原料而制成的,故又称为三组分陶瓷。普通陶瓷分为土器、陶器、炻器和瓷器四类。普通陶瓷根据所用原料、组成、性能、用途等不同又分为多个品种。普通陶瓷的种类见表 1-1。

表 1-1 普通陶瓷的种类

大 类	小 类		用 途
土器			建筑砖瓦、土花盆等
陶器	粘土质陶器		日用器皿、彩陶
	长石质陶器		日用器皿、卫生用具、装饰制品
	石灰质陶器		日用器皿、彩陶
	熟料陶器		大型卫生用具、装饰制品
炻器	粗炻器、细炻器		日用器皿、建筑制品
瓷器	软质瓷	骨灰瓷、长石瓷、熔块瓷	日用器皿、美术装饰制品、部分建筑材料
	硬质瓷	日用瓷、卫生瓷、建筑瓷 化学瓷、美术瓷、电瓷	日用器皿、美术制品、耐热器皿 耐酸制品、低压电瓷、高压电瓷

在较低温度下烧成,坯体的原料中杂质较多,而且结构疏松多孔,颜色多样且不均匀的陶瓷制品,称为土器。例如,一般建筑墙体材料,屋面材料,花盆等。

在 1100℃ ~ 1200℃ 左右烧成,坯体中亦多孔,但结合较牢固,有不同颜色的制品,称为陶器。分施釉和不施釉两种。例如日用器皿、卫生用品、彩陶、装饰制品等。

在 1180℃ ~ 1250℃ 下烧成,坯体结构比较细密均匀,但仍含较多气孔,颜色从象牙色到白色,表面施透明釉的陶器,称为精陶。精陶常用来制造精细的日用器皿、彩陶和工艺美术制品等。

在 1150℃ ~ 1300℃ 左右烧成,坯体致密少孔,不透明常带颜色,有较高的强度,抗腐蚀能力强的制品,称为炻器,例如,化学器皿、地砖、外墙砖等都是炻器。

根据瓷坯的原料配方、烧成温度及玻璃相含量不同,瓷器可分为软质瓷和硬质瓷。软质瓷配方中长石含量较高,1250℃ ~ 1300℃ 烧成,瓷坯内玻璃相含量较多,例如:长石瓷、骨灰瓷、熔块瓷等。通常用来制造日用器皿、美术装饰品及部分建筑陶瓷等;硬质瓷配方中粘土含量较高,1320℃ ~ 1450℃ 烧成,瓷坯内玻璃相含量较少,致密度较高。可制造日用瓷、卫生瓷、建筑瓷、化学瓷、低压电瓷等。

以粘土、长石和石英为主要原料,添加部分工业氧化铝或刚玉粉,并在较高温度下烧结而成的,坯体中气孔率很低,基本没有开口气孔,具有足够的机械强度及耐电压性能的瓷器,称为高压电瓷。如果在坯体中添加较多的长石,提高瓷坯中玻璃相的含量,并降低瓷坯中的气孔率,为高硅质瓷。日本以高硅质瓷为主,其它国家都采用高铝质瓷,我国两种都有。

1.1.2 特殊陶瓷

具有某种独特性能的新型陶瓷称为特殊陶瓷。按照显微结构和基本性能,可将特殊陶瓷分为结构陶瓷、功能陶瓷、智能陶瓷、纳米陶瓷和陶瓷基复合材料。

用于高温、高压、抗辐射、抗冲击、耐磨损、耐腐蚀等环境下的陶瓷材料称为结构陶瓷。可分为氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷、硼化物陶瓷等。功能陶瓷是具有某种特殊敏感功能的陶瓷制品,可分为电功能陶瓷、磁功能陶瓷、光功能陶瓷、生物功能陶瓷等。

智能陶瓷是指能够接受外部环境的信息而自动改变自身状态的一种新型陶瓷,主要有压电陶瓷、形状记忆陶瓷和电流变陶瓷。纳米陶瓷是晶粒或颗粒尺寸处于纳米范围(1 ~ 100nm)的陶瓷,由于晶粒或颗粒尺寸小到纳米数量级时具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观隧道效应等,因此使纳米材料具有常规材料所不具备的独特性能,而引起人们注意,并形成纳米热。纳米陶瓷主要包括纳米陶瓷粉体、纳米陶瓷纤维、纳米陶瓷薄膜和纳米陶瓷块体。陶瓷基复合材料是由陶瓷基体和增强体(纤维、晶须和颗粒)所组成的复合材料,其性能比单一材料性能优越。除具有陶瓷的高强度、高硬度,良好的耐磨性、耐热性和耐腐蚀性等特点外,还使陶瓷的韧性大大地改善,而且强度及模量也有一定提高。因此引起各国科学家的重视。主要有颗粒增强、晶须增强、纤维增强陶瓷基复合材料。特殊陶瓷的种类见表 1-2。

表 1-2 特殊陶瓷的种类

大 类	小 类	陶瓷材料	用 途
结构陶瓷	氧化物陶瓷	Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , BeO	研磨、切削材料
	碳化物陶瓷	SiC , TiC , B_4C	研磨、切削材料
	氮化物陶瓷	Si_3N_4 , BN , TiN , AlN	透平叶片
	硼化物陶瓷	TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2	高温轴承、耐磨材料、工具材料

表 1-2(续)

大 类	小 类	陶瓷材料	用 途
功能陶瓷	导电陶瓷	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{LaCrO}_3$	电池、高温发热体
	超导陶瓷	YBCO, LBCO	超导体
	介电陶瓷	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{BeO}, \text{MgO}, \text{BN}$ $\text{TiO}_2, \text{MgTiO}_3, \text{CaTiO}_3$	电绝缘 电容器
	压电陶瓷	$\text{BaTiO}_3, \text{PZT}$	振子、换热器
	热释电陶瓷	$\text{BaTiO}_3, \text{PZST}$	传感器、热-电转换器
	铁电陶瓷	$\text{BaTiO}_3, \text{PbTiO}_3$	电容器
	敏感陶瓷	热敏陶瓷 NTC、PTC、CTR 气敏陶瓷 $\text{SnO}_2, \text{ZnO}, \text{ZrO}_2$ 湿敏陶瓷 $\text{Si}-\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 光敏陶瓷 CdS, CdSe	温度传感器 气体传感器 湿度传感器 光敏电阻、光检测元件
	磁性陶瓷	$\text{Mn}-\text{Zn}, \text{Ni}-\text{Zn}, \text{Mg}-\text{Zn}$, 铁氧体	变压器、滤波器、扬声器、拾音器
	光学陶瓷	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{PLZT}$ $\text{ZnS}:\text{Mn}, \text{CaF}_2:\text{Eu}, \text{ZrS}:\text{Ag}$	红外探测器、发光材料、激光材料
智能陶瓷	生物陶瓷	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2$, 微晶玻璃	人工骨、关节、齿
	压电陶瓷	$\text{Si}_3\text{N}_4, \text{ZrO}_2, \text{CaF}_2 + \text{SiC}$	自适应、自恢复、自诊断材料、 驱动元件、传感元件
	形状记忆陶瓷 电流变体陶瓷	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$ ER	
纳米陶瓷	纳米陶瓷微粒	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{SiC}$	催化剂、传感器、过滤器、结构件、 光纤、生物材料、超导材料
	纳米陶瓷纤维	C, Si, BN, C_2F	
	纳米陶瓷薄膜	$\text{SnO}_2, \text{ZnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$	
	纳米陶瓷固体	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{SiC}$	
陶瓷基 复合材料	颗粒增强陶瓷	$\text{SiC}_f/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$	切削刀具、耐磨件、拉丝模、密封阀、 耐蚀轴承、活塞
	晶须增强陶瓷	$\text{SiC}_w/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiC}_w/\text{Si}_3\text{N}_4$	
	纤维增强陶瓷	$\text{CF}/\text{LAS}, \text{SiCf}/\text{MAS}, \text{CF}/\text{ZrO}_2$	

1.2 陶瓷的结构

陶瓷的结构是由晶体、玻璃体和气孔所组成的。下面分别介绍陶瓷的晶体结构和玻璃体结构。

1.2.1 陶瓷的晶体结构

陶瓷晶体中的原子是靠化学键结合的,其化学键主要有共价键和离子键。相应的晶体为共价键晶体和离子键晶体。陶瓷中的这两种晶体是化合物不是单质,其晶体结构不像金

属那样简单,可分为典型晶体结构和硅酸盐晶体结构。

1. 典型晶体结构

陶瓷的典型晶体结构主要有如下几种:

(1) AB 型结构

AB 型结构中阴离子(B)与阳离子(A)的比为 $n:n$ 。主要包括:闪锌矿型结构(ZnS), 4:4 配位,阴离子构成 FCC 结构,阳离子位于 $1/2$ 四面体间隙中;纤锌矿型结构(ZnS), 4:4 配位,阴离子构成 HCP 结构,阳离子位于 $1/2$ 四面体间隙中;岩盐型结构(NaCl), 6:6 配位,阴离子构成 FCC 结构,阳离子位于八面体间隙中;氯化铯型结构(CsCl), 8:8 配位,阴离子构成简单立方结构,阳离子位于立方体间隙中;砷化镍型结构(NiAs), 6:6 配位,阴离子构成 HCP 结构,阳离子位于八面体间隙中。

(2) AB_2 型结构

AB_2 型结构的配位数为 $2n:n$ 。主要包括:硅石型结构(SiO_2), 4:2 配位,1 个 Si 和 4 个 O 构成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,四面体之间共顶角联结而形成的结构;金红石型结构(TiO_2), 6:3 配位,阴离子构成畸变的密排立方结构,阳离子位于 $1/2$ 八面体间隙中;萤石型结构(CaF_2), 8:4 配位,阳离子构成 FCC 结构,阴离子位于四面体间隙中。

(3) A_2B 型结构

A_2B 型结构的配位数为 $n:2n$ 。主要包括:赤铜矿型结构(Cu_2O), 2:4 配位,阴离子构成 BCC 结构,阳离子位于八面体间隙中;反萤石型结构(Na_2O), 4:8 配位,这种结构中阴阳离子的位置与萤石型结构正好相反,阴离子构成 FCC 结构,阳离子位于四面体间隙中。

(4) 其他类型结构

主要有: A_2B_3 刚玉型结构($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), 6:4 配位,阴离子构成 HCP 结构,阳离子位于 $2/3$ 八面体间隙中; ABO_3 钛铁矿型结构(FeTiO_3), 6:6:4 配位,阴离子构成 HCP 结构,阳离子 A 和 B 位于 $2/3$ 八面体间隙中。A 和 B 有两种排列方式,一是 A 层和 B 层交互排列,二是在同一层内 A 和 B 共存。这种结构可以看作是将刚玉型结构中的 Al 的位置被 Fe 和 Ti 置换所形成的; ABO_3 钙钛矿型结构(CaTiO_3), 12:6:6 配位, A 离子和 O 离子构成 FCC 结构,阴离子 B 位于 $1/4$ 八面体间隙中。在这种结构中, Ca 离子位于角顶、O 离子位于面心、Ti 离子位于体心。 A_2BO_4 橄榄石型结构(Mg_2SiO_4), 6:4:4 配位,阴离子构成 HCP 结构, A 离子位于 $1/2$ 八面体间隙中, B 离子位于 $1/8$ 四面体间隙中; AB_2O_4 正尖晶石型结构(MgAl_2O_4), 4:6:4 配位,阴离子构成 FCC 结构, A 离子位于 $1/8$ 四面体间隙中、B 离子位于 $1/2$ 八面体间隙中; $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ 反尖晶石型结构(FeMgFeO_4), 4:6:4 配位,阴离子构成 FCC 结构, B 离子位于 $1/8$ 四面体间隙中、AB 离子位于 $1/2$ 八面体间隙中。可见,反尖晶石型结构是把正尖晶石型结构中的 A 和部分 B 颠倒而形成的。

陶瓷典型晶体结构见表 1-3。

2. 硅酸盐晶体结构

硅酸盐晶体是构成地壳的主要矿物(85w%),是制造陶瓷的主要原料。硅酸盐晶体结构的特点是具有硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$,即每 1 个 Si 被 4 个 O 所包围。由于 Si 离子的配位数为 4,它赋予每一个 O 离子的电价为 1,即等于 O 离子电价的一半, O 离子另一半电价可以联接其他阳离子,也可以与另一个 Si 离子相联。根据 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 联接方式不同,硅酸盐晶体可分成五种结构,见表 1-4。

表 1-3 陶瓷典型晶体结构

结构代号	结构名称	配位数	阴离子堆积方式	阳离子位置	举 例
AB	氯化铯	8:8	简单立方	全部立方体空隙	CsCl、CsBr、CdI 等
	岩盐型	6:6	立方密堆	全部八面体空隙	NaCl、MgO、NiO、TiC、TiN 等
	砷化镍	6:6	六方密堆	全部八面体空隙	NiAs、FeS、FeSe、CoSe 等
	闪锌矿	4:4	立方密堆	1/2 四面体空隙	ZnS、BeO、金刚石、 β -SiC 等
	纤锌矿	4:4	六方密堆	1/2 四面体空隙	ZnS、ZnO、 α -SiC 等
AB ₂	萤石型	8:4	简单立方	1/2 立方体空隙	CaF ₂ 、C-ZrO ₂ 、UO ₂ 、ThO ₂ 等
	金红石	6:3	畸变立方	1/2 八面体空隙	TiO ₂ 、VO ₂ 、SnO ₂ 、MnO ₂ 等
	硅石型	4:2	四面体	四面体空隙	SiO ₂ 、GeO ₂ 等
A ₂ B	反萤石	4:8	立方密堆	全部四面体空隙	Li ₂ O、Na ₂ O、K ₂ O、Rb ₂ O 等
	赤铜矿	2:4	体心立方	八面体空隙	Cu ₂ O、Ag ₂ O 等
A ₂ B ₃	刚玉型	6:4	六方密堆	2/3 八面体空隙	α -Al ₂ O ₃ 、Cr ₂ O ₃ 、 α -Fe ₂ O ₃ 等
ABO ₃	钙钛矿	12:6:6	六方密堆	1/4 八面体空隙	CaTiO ₃ 、BaTiO ₃ 、PbZrO ₃ 、PbTiO ₃
	钛铁矿	6:6:4	六方密堆	2/3 八面体空隙	FeTiO ₃ 、MgTiO ₃ 、MnTiO ₃ 、CoTiO ₃
A ₂ BO ₄	橄榄石	6:4:4	六方密堆	1/2 八面体空隙 A 1/8 四面体空隙 B	Mg ₂ SiO ₄ 、Fe ₂ SiO ₄ 等
AB ₂ O ₄	尖晶石	4:6:4	立方密堆	1/8 四面体空隙 A 1/2 八面体空隙 B	MgAl ₂ O ₄ 、CoAl ₂ O ₄ 、ZnFe ₂ O ₄ 等
B(AB) ₂ O ₄	尖晶石 (倒反)	4:6:4	立方密堆	1/8 四面体空隙 B 1/2 八面体空隙 AB	MgTiMgO ₄ 、FeMgFeO ₄ 等

表 1-4 硅酸盐晶体结构

结构名称	联接方式	Si:O	结构形状	结构式	实 例
岛状	0	1:4	四面体	[SiO ₄] ⁴⁻	Mg ₃ [SiO ₄]
环状	1	1:3.5	双四面体	[Si ₂ O ₇] ⁶⁻	Ca ₃ [Si ₂ O ₇]
	2	1:3	三节环	[Si ₃ O ₉] ⁶⁻	BaTi[Si ₃ O ₉]
			四节环	[Si ₄ O ₁₂] ⁸⁻	Ba ₄ (Ti,Nb,Fe) ₄ O ₁₆ [Si ₄ O ₁₂]Cl
			六节环	[Si ₆ O ₁₈] ¹²⁻	Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]
链状	2	1:3	单链	[Si ₂ O ₆] ⁴⁻	CaMg[Si ₂ O ₆]
	2.5	1:2.75	双链	[Si ₄ O ₁₁] ⁶⁻	Ca ₂ Mg ₅ [Si ₄ O ₁₁](OH) ₂
层状	3	1:2.5	平面层	[Si ₄ O ₁₀] ⁴⁻	Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂
架状	4	1:2	骨架	[SiO ₂]	SiO ₂
				[Si _{4-x} O ₈] ^{x-}	Na[AlSi ₃ O ₈]

(1)粘土的晶体结构

粘土是由铝硅酸盐岩石长期风化形成的颗粒小于 0.01mm 的矿物。单矿物粘土是生产陶瓷的重要原料。粘土属于层状硅酸盐结构。粘土的种类很多。根据硅 - 氧四面体片与铝 - 氧八面体片共用氧原子情况不同,粘土的晶体结构可分为 1:1 层状结构(一个硅氧片和一个铝氧片共用氧原子)和 2:1 层状结构(两个硅氧片和一个铝氧片共用氧原子)。高岭石族粘土和埃洛石族粘土属于 1:1 层状结构,见图 1-1;蒙脱石族粘土、叶蜡石族粘土、伊利石族粘土属于 2:1 层状结构,见图 1-2。粘土矿物的晶体结构数据见表 1-5。

表 1-5 粘土矿物的晶体结构数据

名称	晶系	结构式	结构形状	结构层数	a	b	c
高岭石	三斜	$Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$	层状	1:1	5.14	8.93	7.14
埃洛石	单斜	$Al_2[(OH)_4/Si_2O_5] \cdot nH_2O$	层状	1:1	5.15	8.94	10.1
叶蜡石	单斜	$Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]$	层状	2:1	5.15	8.92	9.20
蒙脱石	单斜	$Al_2[(OH)_4/Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$	层状	2:1	5.15	8.94	15.2
伊利石	单斜	$(K,H)Al_2[(OH)_2 \cdot AlSi_3O_{10}]$	层状	2:1	5.91	8.99	10.1

(2)石英的晶体结构

石英晶体有 7 种变体,均属架状硅酸盐结构。 β -石英、 β -鳞石英、 β -方石英结构上的差别是硅氧四面体的连接方式不同。在 β -方石英中,两个共顶的硅氧四面体相连,相当于以桥氧为中心对称。在 β -鳞石英中,两个共顶的硅氧四面体之间相当于有一个对称面。而在 β -石英中,相当于在 β -鳞石英基础上 Si - O - Si 键角由 180°转变为 150°。 β -石英属六方晶系, α -石英与 β -石英不同的是 Si - O - Si 键角不是 150°而是 144°,由于这一角度的变化, α -石英的结构变为三方晶系。 β -鳞石英属六方晶系,硅氧四面体按六节环的方式连接,构成四面体层,层中任何两个相邻的四面体的角顶指向相反方向,然后上下层之间再以角顶相连成架状结构,见图 1-3。 β -方石英属立方晶系,每个 Si^{4+} 都和 4 个 O^{2-} 相连,每个 O^{2-} 都连接两个对称的硅氧四面体。

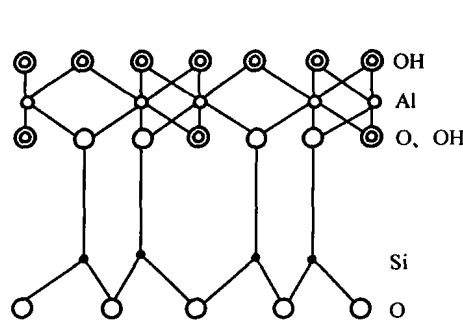


图 1-1 1:1 层状结构

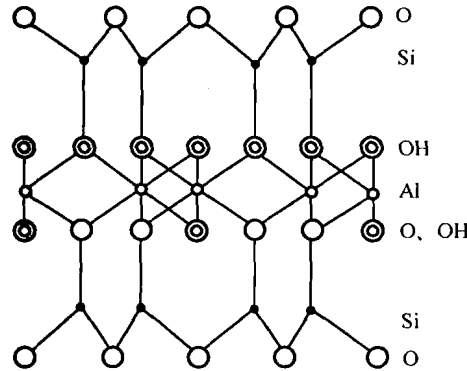


图 1-2 2:1 层状结构

石英的晶体结构的数据见表 1-6。

表 1-6 石英的晶体结构数据

晶型	晶系	结构形状	晶 格 常 数	Si - O 间距	Si - O - Si 键角
α -石英	三方	架状	$a = 4.913, c = 5.405$	1.61	144
β -石英	六方	架状	$a = 4.999, c = 4.457$	1.62	147
α -鳞石英	斜方 单斜	架状	$a = 8.74, b = 5.04, c = 8.24$	1.51 - 1.71	140
		架状	$a = 18.45, b = 4.99, c = 13.83$		
β -鳞石英	六方	架状	$a = 5.06, c = 8.25$	1.53 - 1.55	180
γ -鳞石英	六方	架状			
α -方石英	四方	架状	$a = 4.972, c = 6.921$	1.60 - 1.61	147
β -方石英	立方	架状	$a = 7.12$	1.56 - 1.69	151

(3)长石的晶体结构

长石也是生产陶瓷的三大原料之一,它是碱金属或碱土金属的铝硅酸盐。长石可分为钾钠长石系列和斜长石系列,均属架状硅酸盐结构。钾长石(透长石)是 4 个四面体(其中有一个 $[\text{AlO}_4]$)相互共顶角形成一个四节环,其中 2 个四面体顶尖朝上,另 2 个朝下,形成曲轴状的链,链与链之间以桥氧连接,形成三维架状结构。钠长石、钙长石也具有类似的结构,只是结构的对称性下降。长石的晶体结构见图 1-4。在架状结构中, Si、Al 原子的有序—无序,影响晶体结构的对称性和轴长。当 Si、Al 原子的排列完全无序(图 1-4a),如透长石,则具有单斜晶系的对称。当 Si、Al 原子完全有序,则有两种类型:具有 AlSi_3 成分的长石, O 为 Al 所占据(图 1-4b),如微斜长石;具有 Al_2Si_2 成分的长石, Al、Si 原子相间排列(图 1-4c),如钙长石;两种类型均为三斜晶系对称。长石的晶体结构数据见表 1-7。

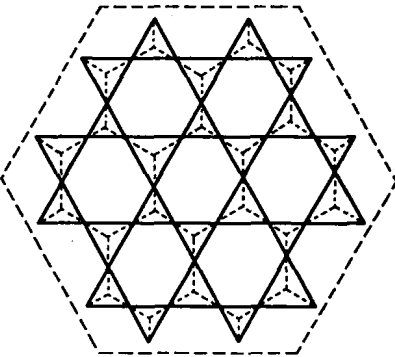


图 1-3 β -鳞石英晶体结构

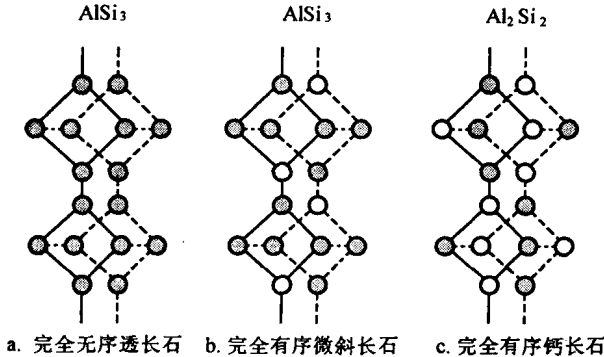


图 1-4 长石的晶体结构

表 1-7 长石的晶体结构数据

长石名称	晶系	结 构 式	结构形状	a	b	c
透长石	单斜	$K[AlSi_3O_8]$	架状	8.60	13.03	7.18
正长石	单斜	$K[AlSi_3O_8]$	架状	8.562	12.996	7.193
微斜长石	三斜	$K[AlSi_3O_8]$	架状	8.54	12.97	7.22
钠长石	三斜	$Na[AlSi_3O_8]$	架状	8.135	12.788	7.154
钙长石	三斜	$Ca[AlSi_3O_8]$	架状	8.177	12.877	14.169
钡长石	单斜	$Ba[AlSi_3O_8]$	架状	8.64	13.05	14.40
歪长石	三斜	$NaK[AlSi_3O_8]$	架状	8.2	12.7	7.1

1.2.2 陶瓷的玻璃体结构

陶瓷中的玻璃体是非晶态的无定形物质。关于玻璃的结构学说目前主要有两个:晶子学说和无规则网络学说。

1. 晶子学说

晶子学说认为玻璃是由无数“晶子”组成,所谓“晶子”不同于一般微晶,而是带有晶格变形的有序区域,它们分散在无定形介质中,并从“晶子”部分到无定形部分是逐步完成的,两者之间无明显界线。晶子学说揭示了玻璃体的一个结构特征,即微不均匀性及近程有序性。其主要根据是 X 射线衍射为“馒头峰”,见图 1-5。但根据衍射峰的宽化度计算的晶体尺寸只有晶格大小(1nm),这似乎不太可能。但实验表明,玻璃体的红外反射和吸收光谱与同成分的晶体是一致的。这说明玻璃中存在局部不均匀区,该区原子排列与相应晶体的原子排列大体一致。因此认为,结构的不均匀性和有序性是玻璃的共性。

2. 无规则网络学说

无规则网络学说认为玻璃态物质与相应的晶体一样,也是由一个三维空间网络所构成。这种网络是由离子多面体(四面体或三角面体)构筑起来的,但多面体的重复没有规律性。玻璃中的网络是由氧离子的多面体构筑起来的,多面体中心被多电荷离子,即网络形成体(Si^{4+} 、 B^{3+} 、 P^{5+} 离子)所占有。氧离子有两种类型,凡属两个多面体的称为桥氧离子,凡属一个多面体的称为非桥氧离子。网络中过剩的负电荷则由网络间隙中的网络变性体(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+})离子来补偿。多面体的结合程度甚至整个网络的结合程度都取决于桥氧离子的百分数,而网络变性体离子均匀而有序地分布在四面体的间隙中。无规则网络学说强调的是玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性。这些结构特征可以在玻璃的各向同性、内部性质的均匀性及随成分变化时玻璃性质变化的连续性上得到反映。一般认为无规则网络学说更切实际。见图 1-6。

3. 硅酸盐玻璃的结构

石英玻璃是由硅氧四面体 $[SiO_4]^{4-}$ 以顶角相连而组成的三维架状网络,这些网络没有像石英晶体那样远程有序,是其他二元、三元、多元硅酸盐玻璃结构的基础。

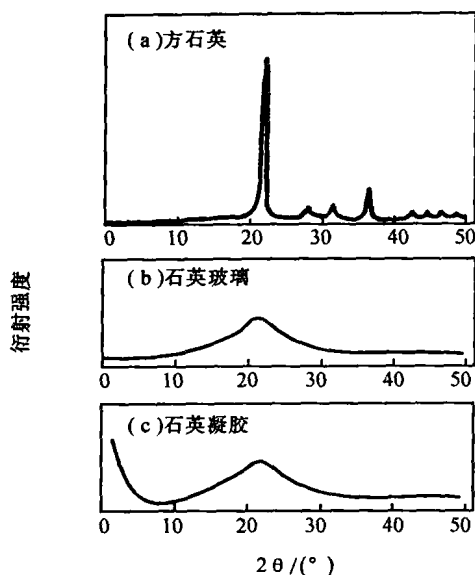


图 1-5 石英的 XRD 衍射图

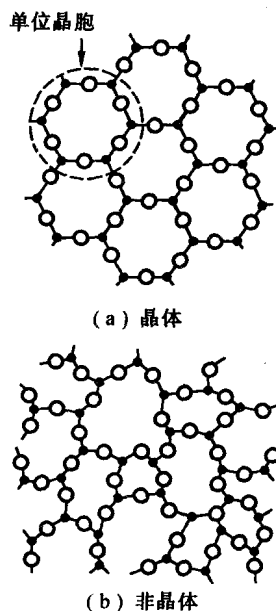


图 1-6 玻璃体和晶体的网络结构

石英玻璃与石英晶体在两个硅氧四面体之间键角的差别见图 1-7。从中可见,石英玻璃 Si-O-Si 键角比石英晶体范围宽。由于 Si-O-Si 键角变动范围大,使石英玻璃中的硅氧四面体排列成无规则网络。这个无规则网络不一定是均匀一致的,在密度和结构上会有局部起伏。

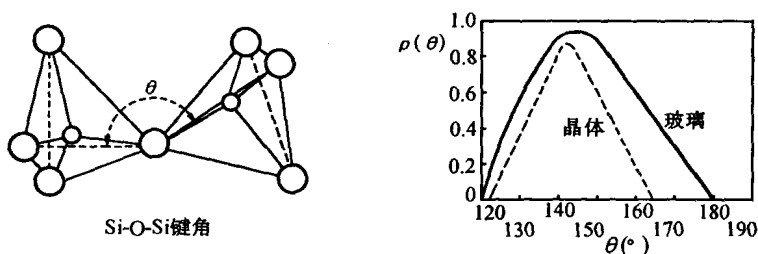
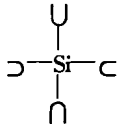
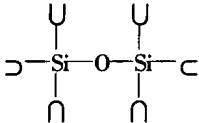
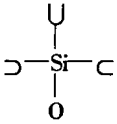
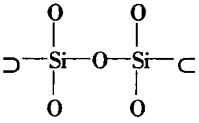
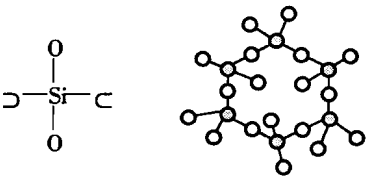
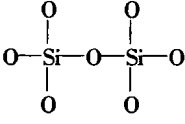
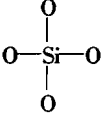


图 1-7 硅氧四面体 Si-O-Si 键角

SiO₂ 在玻璃中的结构状态,对硅酸盐玻璃的性质起决定性的影响。当玻璃网络变性体加入到石英玻璃中,使原来 O/Si 比为 2 的三维架状结构遭到破坏,硅氧四面体联接方式的改变会伴随玻璃性质变化。尤其是从三个方向发展的架状结构向两个方向层状结构变化,以及从层状结构向一个方向发展的链状结构变化时,性质变化更大。O/Si 比例对硅酸盐网络结构的影响,见表 1-8。

表 1-8 O/Si 比例对硅酸盐网络结构的影响

O/Si	硅氧结构	四面体[SiO ₄]状态
2	网络(SiO ₂) _n	
2~2.5	网络	
2.5	网络	
2.5~3	网络和链或环	
3	链或环	
3.5	群状硅酸盐离子团	
4	岛状硅酸盐	

1.3 陶瓷的显微组织

上面介绍的陶瓷结构是微观结构,此外,还有显微结构(即显微组织),也同等重要地决定着陶瓷的性能。陶瓷的显微组织总的来说是由晶相、玻璃相、气相所组成。其显微组织按晶相分类的较多。

1.3.1 陶瓷显微组织的分类方法

陶瓷显微组织的分类如下。

1. 按晶体结晶程度分

- (1) 全晶质组织: 全部由结晶质组成。
- (2) 半晶质组织: 晶质和非晶质各占一半左右。
- (3) 非晶质组织: 全部由非晶质组成。

2. 按晶形发育程度分

- (1) 自形晶组织: 各晶面发育完整。
- (2) 半自形晶组织: 部分晶面发育完整。
- (3) 它形晶组织: 各晶面发育不完整。

3. 按晶粒相对大小分

- (1) 等粒组织: 颗粒大小相近, 大小颗粒之比 $\leq 3:1$ 。
- (2) 不等粒组织: 颗粒大小不同, 大小颗粒之比 $\leq 5:1$ 。
- (3) 斑状组织: 颗粒大小悬殊, 大小颗粒之比 $> 5:1$ 。

4. 按晶粒分布特征分

- (1) 定向组织: 晶体按延长方向平行排列。
- (2) 交织组织: 有延长方向的晶体交织成网。
- (3) 环带组织: 晶体沿生长方向形成与晶面平行的具有不同颜色和杂质包裹物的组织。
- (4) 包裹组织: 晶体内包裹其他物质形成的组织。
- (5) 间隔组织: 有延长方向的晶体交织成三角格架, 中间为玻璃相。
- (6) 间粒组织: 有延长方向的晶体交织成三角格架, 中间为粒状晶。

1.3.2 典型陶瓷的显微组织

1. 普通陶瓷的显微组织

普通陶瓷(电瓷、化学瓷、建筑瓷、卫生瓷和日用瓷等)的显微组织中: 玻璃相含量 40% ~ 60% (玻基); 主晶相莫来石 10% ~ 30%, 为鳞片状和针状交织成网(交织); 残留石英 10% ~ 20%, 颗粒大小不一(斑状)。因此普通陶瓷的显微组织为玻基交织斑状组织。见图 1-8 和图 1-9。

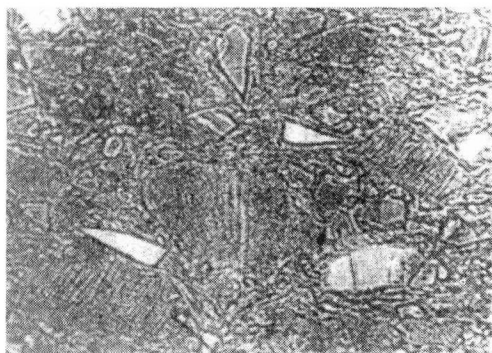


图 1-8 普通陶瓷的显微组织(640×)

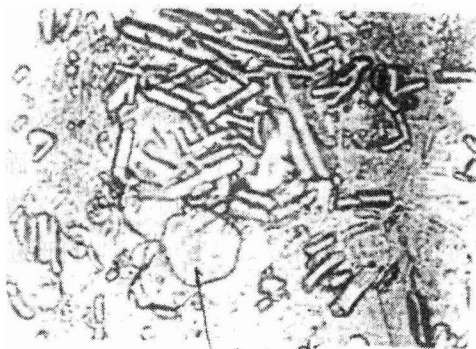


图 1-9 高压电瓷的显微组织(410×)