

XINXINGTAOCI

新型陶瓷

邱关明 编著



兵器工业出版社

新 型 陶 瓷

邱关明 编著

兵器工业出版社

(京)新登字049号

内 容 简 介

本书全面论述新型陶瓷的化学组成、矿物成分、形成特征、显微结构、微观结构、各种缺陷、优异性能以及其间的内在联系、应用前景等。全书共12章：导论、超硬陶瓷、高强陶瓷、高温陶瓷、电子陶瓷、超导陶瓷、磁性陶瓷、光学陶瓷、生物陶瓷、陶瓷涂层、陶瓷复合材料、其它新型陶瓷（半导体、敏感、新型建筑、多孔陶瓷等）。

本书可供从事新型陶瓷材料研究、试制、生产、应用的科技人员阅读，也可作为无机非金属材料、硅酸盐材料、复合材料、电子材料与元器件等专业教材或参考教材。

新 型 陶 瓷

邱关明 编著

*

兵器工业出版社 出版发行

（北京市海淀区车道沟10号）

各地新华书店经销

北京通县向阳印刷厂印刷

*

开本：787×1092 1/16 印张：17.375字数：424.32千字

1993年3月第1版 1993年3月第1次印刷

印数：1-3500 定价：12.50元

ISBN 7-80038-509-4/TR·23

前 言

陶瓷是无机材料之母，从家庭至宇宙对陶瓷的渴求量愈来愈大，其许多优越、潜在特性不断被发现，近20年来各国非常重视陶瓷的研究、开发与应用，各国将先后进入陶瓷世界。

现代科学技术的飞速发展对陶瓷材料提出了更高更新的要求，传统陶瓷存在一定的局限性，不能满足要求。近期逐步形成有别于传统陶瓷的新型陶瓷：由以氧化物为主，扩大到整个无机非金属原料；由以烧结体为主，扩大到多晶、薄膜、纤维；它不仅可作为结构材料，而且可作为功能材料。新型陶瓷是知识密集和技术密集的学科，然而，国内尚未编著出同类或同名书籍，国外亦仅有相近书籍，为此，编著本书向现今正在从事设计、研制和应用的科技工作者，或即将从事新型陶瓷方面工作的理工科学生阐述该方面不断涌现出的新理论、新技术、新工艺、新材料、新特性和新应用。

本书编写是以专题为主，自成体系，兼顾科学系统性与专业针对性，循序渐进，深度、广度适中，理论联系实际，在编著过程中强调了实用性。

1988年6月12日，中国稀土学会玻璃陶瓷专业委员会桂林学术会议上，作者用近一天时间以特邀报告形式扼要宣讲了全书内容；作者还曾以本书内容作为长春光机学院八七、八八两届新型陶瓷硕士研究生教材，1989年9月至1990年1月本书底稿曾作为八八级军用光学硕士研究生教材。端木、秦海波、金政武等以及教师黄良钊、承华珍、邱立新、邱大明、邱立科等曾协助本书部份整理工作。

由于作者水平有限，难免有不妥之处，希望读者提出宝贵意见，以便修改。

作 者

1990年4月

04K10f/10

目 录

绪论	(1)
第一章 导论	(3)
第1-1节 我国古陶瓷	(3)
第1-2节 传统陶瓷	(4)
第1-3节 新型陶瓷	(24)
主要参考文献	(40)
第二章 超硬陶瓷	(41)
第2-1节 金属陶瓷	(41)
第2-2节 烧结金刚石多晶体	(45)
第2-3节 立方氮化硼	(48)
主要参考文献	(53)
第三章 高强陶瓷	(54)
第3-1节 陶瓷材料的力学性能	(54)
第3-2节 高强陶瓷材料	(60)
第3-3节 高强韧性陶瓷材料	(65)
第3-4节 制备高强陶瓷的新型工艺	(72)
第3-5节 高强陶瓷的研究方向	(78)
第3-6节 超塑性陶瓷	(79)
主要参考文献	(82)
第四章 高温陶瓷	(83)
第4-1节 高温新型陶瓷	(83)
第4-2节 高熔点氧化物系陶瓷材料	(83)
第4-3节 非氧化物系陶瓷	(91)
第4-4节 溶胶-凝胶法引入稀土添加物	(101)
第4-5节 添加 La_2O_3 对钛酸铝陶瓷热稳定性及显微结构的影响	(103)
第4-6节 高温结构陶瓷发展概况与展望	(105)
主要参考文献	(107)
第五章 电子陶瓷	(108)
第5-1节 电子新型陶瓷	(108)
第5-2节 稀土固体电解质	(110)
第5-3节 电介质陶瓷	(118)
第5-4节 压电陶瓷	(120)
第5-5节 光电陶瓷	(124)
第5-6节 电光陶瓷	(125)
主要参考文献	(128)
第六章 超导陶瓷	(130)

第6-1节	引言	(130)
第6-2节	超导电性陶瓷材料	(131)
第6-3节	超导陶瓷制备方法	(142)
第6-4节	工艺对超导性的影响	(144)
第6-5节	高 T_c 超导薄膜	(147)
第6-6节	室温超导体的可能性	(151)
第6-7节	超导材料的应用	(152)
主要参考文献		(154)
第七章 磁性陶瓷		(156)
第7-1节	磁性新型陶瓷	(156)
第7-2节	铁氧体	(156)
第7-3节	磁记录材料	(162)
第7-4节	高矫顽力材料	(163)
第7-5节	磁泡材料	(165)
第7-6节	非晶态磁性材料	(166)
第7-7节	稀土类磁性材料的现状与未来	(167)
主要参考文献		(169)
第八章 光学陶瓷		(170)
第8-1节	透明陶瓷	(170)
第8-2节	红外光学陶瓷	(171)
第8-3节	光学玻璃陶瓷	(172)
第8-4节	荧光玻璃陶瓷	(177)
第8-5节	稀土元素在陶瓷(高温)颜色釉中的应用	(188)
第8-6节	其它光学陶瓷	(190)
主要参考文献		(190)
第九章 生物医学陶瓷		(192)
第9-1节	生物医学材料必备条件	(192)
第9-2节	生物陶瓷的发展史	(194)
第9-3节	生物惰性陶瓷	(196)
第9-4节	生物活性陶瓷	(198)
第9-5节	生物玻璃陶瓷的活性机理	(202)
第9-6节	医用复合陶瓷	(209)
第9-7节	动向和展望	(211)
主要参考文献		(212)
第十章 陶瓷涂层		(214)
第10-1节	陶瓷涂层的发展动向及前景	(214)
第10-2节	利用涂层降低钛的脆变	(214)
第10-3节	高温陶瓷涂层	(215)
第10-4节	隐身陶瓷涂层	(217)

第10-5节 陶瓷薄膜	(221)
主要参考文献	(222)
第十一章 陶瓷复合材料	(223)
第11-1节 复合材料现状与应用	(223)
第11-2节 复合理论	(225)
第11-3节 纤维增强陶瓷基复合材料	(235)
第11-4节 用生焦试制碳陶复合材料	(239)
第11-5节 复合高温材料	(240)
主要参考文献	(244)
第十二章 其它新型陶瓷	(245)
第12-1节 半导体陶瓷	(245)
第12-2节 敏感陶瓷	(248)
第12-3节 新型建筑陶瓷	(263)
第12-4节 多孔陶瓷	(265)
第12-5节 低膨胀陶瓷	(267)
主要参考文献	(269)

绪 论

材料是人类所有活动的物质基础，陶瓷是固体材料极其重要的一个分支，是新一代无机非金属材料。它具有耐高温、耐腐蚀、高强度、高硬度、多功能等多种优越性能，已在各工业部门以及近30年迅速发展起来的太空技术、火箭、导弹、海洋开发、遥感、仿生、激光、通信、计算机、控制、电子、能源、医疗、电视等新技术领域中得到了广泛应用，促进了新技术革命的发展。

为使陶瓷材料适应近代科学技术的发展，必须首先研究材料元素成分与价态、物相组成及其分布特征、微观结构及其微细变化、显微结构及其缺陷，才能进而探讨陶瓷成分、形成、结构、性能、缺陷和应用的内在联系及其变化规律，为陶瓷改性和研制预见性能的新型陶瓷创造分子设计的基础。

陶瓷是多晶、多相(晶相、玻璃相和气相)的聚集体。晶相是由原子、离子、络离子或分子按周期的、有规律的空间排列而成的固体相，随着各种组成粒子的不同，各种晶体的结构也不同。陶瓷中晶相主要有两类：一类是含氧酸盐(如硅酸盐、钛酸盐、锆酸盐等)；另一类为氧化物、碳化物及氮化物(如氧化铝、二氧化钛、碳化硅等)。化学成分虽相同，但由于点阵常数的改变，晶体结构就不相同(相组成不同)。玻璃相是陶瓷显微结构中由非晶态固体构成的部分。它存在各晶粒间的一种易熔相，可使陶瓷体内各晶粒粘结在一起，使烧结温度降低；还可抑制晶粒长大，从而获得细晶致密陶瓷的作用。玻璃是由陶瓷配料中除主晶相而外的其它组分(有时也包括主晶相)在一定温度下共熔，然后“冻结”成非晶态固体，或在陶瓷配料中加入微量杂质而形成。

气相又称气孔。陶瓷在形成过程中残留于制品内的气体，一般有两种形式存在：一为封闭气孔；一为开口气孔。随着各种不同陶瓷，气孔的允许程度不同，一般陶瓷含有5—10%的残留气体，采取一定工艺后可使气孔率降低并趋于零，为致密陶瓷。陶瓷中由于气孔存在可使机械强度降低，绝缘性能下降，介电损耗增大，透光率显著下降。唯有多孔陶瓷对气孔有一定要求。

间隙相。许多过渡金属的碳化物、氮化物和氢化物的结构特点是：金属原子成密集堆积(如密排六方、面心立方)，而非金属原子则充填在金属原子的间隙中，整个结构与原来的金属原子基本结构相仿，如TiC、ZrC、HfC、VC、NbC、TaC等，这类结构称为固溶体，又称为间隙相。

陶瓷显微结构(Ceramic microstructure)，又称陶瓷组织结构(Ceramic constitutional structure)或瓷相(Porcelainous phase)是在各类显微镜下观察到的陶瓷体内部的组织结构，是多晶或多相材料的结构特征。它包括：多晶相存在结构类型和分布，晶粒大小、形态、取向和分布、晶格畸变、位错、晶界结构、厚度；玻璃相存在和分布；气孔尺寸、形状、数量、分布；各种杂质(包括添加物)缺陷、微裂纹、裂隙的存在形式、分布、数量、大小；畴结构及其分布特征、表面状态、气体吸附及表面显微结构等。对于给定组成，陶瓷性能在很大程度上取决于其显微结构。它与形成、性能间建立起定性、半定量以至定量关系，

是陶瓷科学的一项主要任务。

材料显微结构控制、断裂力学研究结果表明,改善陶瓷材料强度和韧性的途径是高纯度、高密度和微晶,使材料内部预加一定的压应力,采用内部添加补强材料等等。陶瓷的显微结构形成因素(结晶粒子、气孔、粒子边界相、分散相)的大小、形状、排列、分布、聚集状态等对材料及制品物理及力学性质有各种影响,可以通过工艺过程加以调节和控制。

现在对陶瓷的探讨仍停留在研究组分粒子(原子、离子、分子或络离子)构造、显微组织及宏观结构上,可用以下线性加和简单公式表示:

$$G_c = G_A + G_{m1} + G_{ma}$$

式中 G_c ——陶瓷结构;

G_A ——组成中粒子构造;

G_{m1} ——显微组织;

G_{ma} ——宏观结构。

它也能解释一些陶瓷的特性,例如:陶瓷特性不仅受主要化学成分的影响,还与少量杂质元素的种类、浓度、状态、分布等有关。若将 CuO 、 FeO 、 MnO 等氧化物以杂质形式加入 BaTiO_3 陶瓷中,烧结后在晶界处形成绝缘性氧化物层,从而改善了 BaTiO_3 热敏电阻陶瓷性能。

成分虽相同,当晶体结构不同时,陶瓷性能往往不同;又当晶体结构相同的陶瓷,由于局部点阵常数的改变,亦改变陶瓷的特性,如烧结体晶界附近原子排列的无序、固溶体或固态缺陷等导致局部点阵畸变等。

陶瓷显微结构是由其晶相、玻璃相和气相所组成的复合结构。陶瓷显微结构受到组成晶体结构、玻璃结构、气相状态的影响。目前研究较多的是从显微结构来解释陶瓷特性。由于显微结构有特征,引出专家不同见解,但凭经验,重复性不够好。

迄今尚未发现提出科学界公认的陶瓷结构理论,作者提出陶瓷的结构是:由能被平移群复原的粒子(原子、离子、分子或络离子)群和不能被平移群复原的近程有序远程无序的粒子群相互交织,其间隙充以无规则或等离子体粒子群,甚至部分存在液晶或核前群液态;群可大可小,可三维、二维或一维,可单相、多相,可形成各类溶体,也可仅其中的某些集合。其它聚集结构可看成只为陶瓷结构的简单特例。因此,陶瓷结构具有极大柔性,最为复杂,不同粒子的陶瓷结构相差很大,相同粒子不同的聚集状态的陶瓷结构相差很远;每个陶瓷的具体结构将决定于每个具体粒子、几何结构及其相互配比、分布等,可千变万化,其结构又将千差万别。与金属、有机物相比更难上升成理论,正因如此,其复杂到当今世界人们尚未精确的提出陶瓷具体结构模型,就因为人们没有掌握陶瓷结构,没有正确的陶瓷结构理论来指导陶瓷技术发展和工艺水平提高,所以在漫长的几千年陶瓷历史进展非常缓慢。只有运用陶瓷群结构的观点,才能描述陶瓷的显微结构或陶瓷的具体性质、其性质的量变(线性或非线性)与质变,才能避免“炒菜式”的设计新陶瓷,为研制新陶瓷及开辟应用新陶瓷的高技术领域指明方向。

稀土元素原子具有特殊的电子层结构($4f^x 5d^0 6s^2$),电子层结构较紧密,高电价,可变价,大半径,极化力大,化学性质活泼,强还原剂,能分解水等,因此稀土陶瓷具有独特结构系列。

第一章 导 论

第1-1节 我国古陶瓷

陶瓷一般指陶器和瓷器的合称。从“陶”、“瓷”二字的字源看，“陶”字是小丘上有形如烧成用的窑，因此，陶为烧成物之意。“瓷”是指质硬而致密的器物。从物理性质看，陶器通常有一定的吸水率，断面粗糙无光，不透明，用手敲之，声音混浊，有的无釉，有的施釉。而瓷器的坯体致密，基本上不吸水，有一定的半透明性，通常都施有釉层，用手敲之，声音清脆。此外还有一种介于陶器与瓷器之间的一类物品，坯体较致密，吸水率小，颜色有深有浅，但缺乏半透明性，这类称为炻器或原始瓷器，或称石胎瓷。

陶瓷是我国历史悠久的古老文化之一，也是文明的象征，我们祖先最早使用石头、木头和骨头作为生产和生活用具，渡过了漫长岁月。约50万年前人类学会用火以后，开始用火来烧制陶器，这是经热处理改变材料性质的开始，是人类发展史上的一大进步。根据文物发掘和考古研究计算，我国陶瓷的出现可以上溯到距今一万年左右(公元前6000年土耳其中部平原的沙塔尔休于最早才知道陶瓷)；5000年前，烧制陶器的温度已达950℃。烧陶温度已达1050℃以上，窑炉内可保持还原气氛(半坡氏族就开始用陶刀来收割)出现在距今4000年左右的黑陶文化时期。仰韶文化时期发展了彩陶。距今3000年前的殷周时代，有了以高岭土为原料的白陶，已懂得用釉方法。到秦代，曾以大量砖瓦修建长城和阿房宫，这是土器和陶器制品用于建筑的开始，也是建筑陶瓷材料在我国生产使用的开端。秦俑坑的发掘更充分证明了当时制陶工艺已很发达。到汉代，各地已设置制陶工场，大量生产陶器，原始陶器品种也大为增多。汉代的绿釉陶器是以铜化合物为着色剂的低温铅釉制品。原始瓷器则是以铁为着色剂的青釉器，是青瓷的前身。东汉末年，浙江地区陶瓷工艺进步较快，已开始制作瓷胎致密、釉层较厚而光滑美观的青瓷，此为我国陶瓷历史上的一个重要转折。晋朝出现“瓷”字，说明已认识到陶与瓷的区别。唐代，陶瓷制造业有了更大发展，瓷器的使用已很普遍，以越窑的青瓷(浙江绍兴)和邢窑(河北邢台)为鼎盛时期。青瓷制品是以铁为着色剂的青釉为主。唐代的三彩也很有名，中国瓷器已远销非洲和阿拉伯。宋代以来，我国南北各地的窑业继承唐代传统得到极大发展。当时河北曲阳县的定窑，彭城县的磁州窑，陕西耀县黄堡镇的耀州窑，河南临汝县的汝窑，禹县的均窑，浙江龙泉窑以及景德镇窑均负盛名，为其后各时期窑业发展奠定了基础。南宋以后，特别是从明代开始，江西景德镇成为我国瓷业的中心，至今仍为我国制造瓷器的重要地区之一。我国是使用高岭土最早的国家，“高岭土”起源于景德镇东郊的高岭村，至今世界各国在陶瓷学上为专用学名而沿用。“高岭土”——“瓷器”——“中国”——“China”四者在国际上成了同义词。清代窑场分布更广，但仍以景德镇为中心。清代的制瓷技术继承明代的优秀传统并加以发展。清初17世纪中叶至18世纪末，景德镇的制瓷技术达到历史上的空前水平，制品种类更为丰富。除明代已有品种外，尚有釉上粉彩，各种低温和高温颜色釉。清代乾隆以后由于封建王朝的腐败，使陶瓷工业受到摧残，生产逐渐低

落，制品质量也逐渐下降。除景德镇外，清代尚有广窑、宜兴窑、建窑、博山窑等多处。

中国瓷器对各国影响很大，在文化发展和瓷器制造技术方面都有过直接或间接影响。

我国陶瓷原料极其丰富，遍布全国各省。但是，过去由于陶瓷技术一直处于祖传秘方阶段，陶瓷生产多凭经验，缺乏科学指导，因“神秘的组成”、“难于掌握的火候”而较难获得较为系统的文字记载。有关记载誉满全球的“瓷都”（景德镇）瓷业生产的最早文献是明代宋应星的《天工开物》，随后有清初唐英的《陶冶图说》，朱琰的《陶说》等书，但都不详。

历史悠久的陶瓷工业，与其它工业相比，发展较慢。一方面这是由于对制造陶瓷材料及其所用的天然粘土原料很晚才认识清楚，更主要的是，陶瓷工业所用原料与有机、金属等工业所用原料不同，难以机械化、自动化生产。陶瓷产品种类繁多，技术人员太少，科学文献少，家传秘方，即使知道配方，也因原料化学成分与矿物组成不同而不易仿制，又因烧成温度与气氛而异不易获得相同结果。总之，陶瓷工业发展缓慢的根本原因是其组成、结构、形成、性质、缺陷及相互关系非常复杂，加上垄断和保守。

目前我国传统陶瓷（采用天然无机物原料）由于原料特性、多年发展起来的操作技巧，并结合历代社会风尚与装饰、趣好等，形成丰富多彩的中国陶瓷特色。而新型陶瓷（大都用人工合成原料）则由于近百年来我国处于半殖民地、半封建之时，加上解放前长期内战与内耗，新型陶瓷工业落后于其它先进国家。

近百年来，国外许多学者重视陶瓷研究，取得许多可贵成果，对于我国的陶瓷生产、研究和应用具有一定的推动作用。

第1-2节 传统陶瓷

现今陶瓷定义为“经过高温热处理所合成的无机非金属材料”。陶瓷工业又可称作硅酸盐工业，其典型产品为陶瓷器、玻璃、水泥、耐火材料、搪瓷、磨料等。而通常所说的陶瓷器称为普通陶瓷或传统陶瓷。与其它一些材料相比有其独特的优越性能，它们的热稳定性好，耐高温、耐腐蚀，是电和热的不良导体，美观耐用，又可成为长久不变的艺术珍品等。随着社会的发展，传统陶瓷已愈来愈显示出这些独特性能，其需求量仍不断上升。通常将传统陶瓷分为日用、装饰、建筑、卫生、化工、电工、纺织、多孔、艺术陶瓷等。今后传统陶瓷主要朝精、细及彩瓷方向发展。

一、陶瓷工艺

陶瓷制品的生产过程大致为：根据成品的使用性能选用原材料、配料、混合、粉碎、精制、捏练，用机械或手工将泥料制成具有一定外形和几何尺寸的坯体，经干燥后初步定形、修坯、施釉，高温处理（使坯料发生一系列物理化学变化），最后固化成瓷。

（一）研磨

研磨时，泥料的许多性质会发生变化，有许多文献可供参考，但其中有些测定值差别较大，原因是影响研磨效果的因素很多，如研磨强度、时间、温度以及在什么介质中研磨等。

研磨效果可用粒度分析、比表面积测定、X射线衍射等方法来检验。当研磨时间较长后，效果就会趋向一固定值。在研磨时不仅颗粒碎裂，且表面结构亦起变化。晶体表面相对于内部组织结构是不完整的，由于不断受到机械力的作用，结构破坏更严重，甚至可能将物

料的全部结构破坏而变成非晶体。空气中的水或在水中研磨会削弱机械力作用。水磨比干磨所能达到的细度更高。

石英细粉的性质不仅与颗粒度、比表面积有关，而且结构的非晶型程度越大，转化速度越快。

高岭土经过湿磨后，脱水温度显著降低，粒度变细，增大可塑性、触变体积和干燥后的抗折强度。干磨法由于后期又聚结成团，故上述性质达到极大值后又降低，极大值位置和原料的种类及研磨条件有关，因而在改善性能方面用湿磨法较可靠。

(二)混合

将各种原料以适当的细度与适当的比例充分混合均匀，制成均质混合泥料，其含水量或稠度还应适合以下成形的要求。混合方法一般有下列三种。

(1) 干燥法 常用于非粘土坯料制备，需将粘合剂和增塑剂或润滑剂加入干混合的物料中，有利于成形操作和提高坯体的干燥强度。这类添加物有淀粉、蜡、聚乙烯醇等有机物，其在制品烧成时都能因烧尽而除去。干混前原料中可能含少量水分，通过测和算加以扣除。

现在制备含粘土坯料时也逐渐采用此法，这是因为干混坯料内的水量不多，以刚好获得成形时所需的水分有限，从而避免了泥浆混合所必需的榨滤操作。

(2) 塑混法 将适量水加入事先按比例混合的原料中去，将混合物全部再混合，达到所需湿度。此不仅能将各种原料混合均匀，且能将粗、中、细的物料与水分充分进行混合，还能使其成为塑性的坯料。混合后再经真空练泥机进一步捏练，挤制成为连续泥段供成形用。

(3) 浆混法 粉状陶瓷原料颗粒在液体(常为水)中能自由移动的悬浮液称为泥浆。如各种原料分别加水搅拌制成泥浆，对坯料泥浆可用每种原料的泥浆以适当的份量经混合而制得。由于在干燥或可塑状态时结合成团的颗粒在泥浆时分散性很强，故可制成充分混合的泥浆。每种单位重量或体积泥浆中所含的各种干原料的重量应预先求出来，以便计算所需泥浆的重量或体积。如已知一定体积(通常为1L)泥浆的重量及干原料的比重时，则任何体积或重量泥浆内所含干原料的重量可按式计算

$$W = (P - A) \frac{S}{S - 1} \quad (1-1)$$

式中 P ——任意体积的泥浆重量(kg);

A ——同体积泥浆中水的重量(kg);

S ——干原料比重。

根据干原料的配比可准确计算出各原料泥浆所需的体积。坯料泥浆尚需通过回转筛或振动筛过筛，以便除去其中的粗颗粒和杂质，还应通过强力的电磁块，除去所有磁性杂质。为适应以后成形要求，将泥浆压入压滤机中，水通过滤布漏出，而固体原料以滤饼存在于滤布间，其湿度约与塑混法相同。

(三)成形

成形目的是将泥料制成所要求的尺寸、形状的均质坯料。泥料可用多种多样方法进行成形，应按泥料种类加以选择。一般塑性泥料可用注浆成形，瘠性泥料可用干法成形，旋坯要求用较高的可塑性泥料。表1-1示出了各种成形方法所需大致含水量及其适用范围。

1. 注浆成形法

和压滤过程相似，即先将坯料制成泥浆，再将水分除去而得泥坯，是一种慢而古老的成

表1-1 不同成型方法典型含水量及其适用范围

成型方法	含水量(%)	坯料物理状态	典型的适用范围
注浆法	25~50	流体悬浮物	通常用于大件或形状特殊的制件或少量的制品
可塑法	18~22	可塑泥料	形状简单的陶瓷器、砖、瓦等
半干压法	4~9	湿润粉状	砖、瓦等的成形,能使其自动化
干压法	0~4	干粉状	非塑性物料,通常需加入粘合剂

形方法,适用于成形复杂、不规则、大型及薄胎制品。

流体状泥浆注入所需形状石膏模内,泥浆中水分逐渐地被多孔石膏吸收,泥料便沉积在石膏内壁上,逐渐形成泥层具有石膏模赋予的形状。随时间延长,泥层厚度增加,当达到所需厚度后,倾出多余泥浆。上述成形法称为空心注浆法。多用于浇注壶、糖缸及薄胎类制品等。实心注浆法是将泥浆注入两石膏模面间空腔中,泥浆中水分被两个模型表面所吸收,注入泥浆变浓,体积缩小,陆续补充泥浆,直至全部硬化成坯泥。形状复杂坯体所用模具由几个单件组合,以便脱模。模的各单件都应有凹凸止口,以便固定互相间的位置,注制时需用符合模具外形的钢丝圈或强有力的弹性橡胶带将模具紧固在一起。为了缩短吸浆时间,提高注件质量,可采用压力注浆、离心注浆、真空注浆、热压注。

注浆泥料应符合下列要求:(1)保证泥浆具有适当流动的前提下含水量尽可能少,通常是添加电解质(反絮凝剂),使注坯泥浆水分含量为30~46%,具有同样流动性而未添电解质的泥浆则需含水50~80%;(2)泥浆稳定;(3)泥浆渗透性能适当;(4)对石膏模侵蚀性小,且易脱模;(5)稠化性(触变性)不过大;(6)成形后坯体组织致密且具有足够强度。常加入粘结剂、除气剂和滴定剂。

2. 可塑成形法

又称湿制法。陶瓷坯料的可塑性大都与所含粘土有关,当粘土含量低或完全不含时必需加入高可塑性原料(如皂土)或有机增塑剂。可塑性是一种很复杂的物理、化学和机械性质,也与含水量有关。要兼顾可塑性与干燥收缩。可塑成形法有以下数种:(1)手工拉坯:将所用坯泥置于旋转的拉坯机上,用手工拉制成形,需要相当的技巧和经验,用于艺术陶瓷成形;(2)辘轳拉坯:当石膏模旋转时,坯泥在石膏模与工具之间被挤压,将制品的内外表面同时成形;(3)旋压(板刀)成形:俗称旋坯。将真空练泥机捏练好的可塑泥料置于旋转模座的石膏模中,再将型刀压入坯泥而旋压成各种形状的坯体;(4)滚压成形:利用滚压头和模型分别绕各自轴线以一定速度旋转,滚压头将盛放在模型中的塑性泥料滚压延展成坯件。按模型不同,分阳模滚压(外滚)、阴模滚压(内滚);按滚压头工作温度分有热滚压和冷滚压。滚压成形的结构致密、机械强度大、变形小、生产效率高、劳动强度低;(5)挤制成形:将可塑性泥料通过适当截面的模型挤出,再将挤制出的泥段切成适当长度。适用于截面积不变的实心或空心坯体。制粉需加入石蜡等增塑剂和聚乙烯醇等粘结剂。电容器用钛酸钡瓷的成型剂为外加7%甲基纤维素,5%桐油,22%水;(6)压制成形:将坯料加入金属模内加压成形,随即从模内取出。加工形状简单的制品,它连续重复、生产效率高、价廉。当泥料置于多孔的压模中挤压时可以除去部分水,弱可塑性高岭土经1.52MPa可完全干燥,然而塑性大的粘土则需经6.08MPa方可,有时甚至出现伸长现象。

3. 干压法及半干压法

成形的坯体不需干燥工序,且干燥收缩小,甚至没有,故制品的几何形状和尺寸精确度高。半干成形既用于工业瓷,也用于面砖等薄件制品。坯料需具有一定的可塑性,以使湿润粉料在施压力时能流动并充满模子各部分。干压法可用于粘土含量甚低或没有的坯料,如瓷绝缘子和电容器等。常加有机粘合剂。加压时坯料粒子便开始滑动,易于成形。成形坯体尚具有一定强度。颗粒大小及分布状况决定了粉料加压时的填装情况。此法均需很高压力,且成形的半成品仍不如注浆和可塑法所制得的半成品密度高。由于磨擦损失,随着离受压面距离的加大,施加压力逐渐减小,压制半成品的密度相差也愈大,常出现层状。如用两向(顶部和底部)加压,虽可改善,但仍有密度较低的中心部分夹在密度较高的顶、底间。如半成品不厚,差异不大,如甚厚则较显著。粉料中通常加入含极性官能团的有机物做润滑剂,其用量为粉料量的1%以下,有些粉料加入有机粘结剂。

4. 冷等静压成形法

先将陶瓷料装进弹性模具内振动,使之紧密,抽真空后将模具密封好,放入高压容器中,紧密封闭,用泵压入液体(水或油)介质,粉料便均匀受压。压力范围为68.7~137.3 MPa,粘土含量多的坯料压力可低些(19.6 MPa),无塑性坯料可取39.2~98.1 MPa。提高压力能使粉料颗粒断裂、移动和靠拢,这将增加毛坯的致密性和改善烧结性能。要避免突然降压,防止毛坯内外气压差过大,致使坯体开裂。按粉料装模及其受压形式,分湿袋模具和干袋模具压制。前者是将粉料装入可保持一定形状的薄壁软模袋中(天然橡胶、氯丁橡胶等)。用橡皮塞紧模袋口,将模袋装入带孔的金属套内,并一起放入高压容器中,使模袋泡浸在液体介质内,经受高压泵注入高压液体的压制。可压制形状复杂和大型的制品,可同时装入几个模具,其缺点是装袋、脱模费时间。干袋模具压制与湿袋的主要区别是模袋不泡浸在液体介质中,而固定在高压容器的筒体内,模袋(聚氨甲酸酯、聚氯乙烯等)外层衬以穿孔的金属护套,靠上层的盖板密封,高压泵将液体打入容器,使软模内的粉料四周均匀受压,卸压后取出压坯,模袋留在容器内供下次使用。其优点是生产率高、模具寿命长;缺点是粉料的顶部和底部不能受到均衡高压。此法成形坯体结构均匀、致密、强度很高(比干法成形高10~15倍),无需干燥,烧成收缩小,不易变形,对制品形状大小限制不严,且精度很高,但精确不易,表面不光,生产率较低,模具寿命短。已成型火花塞的绝缘子、压电陶瓷、氧化铝、碳化物、超大型绝缘瓷等。

5. 热压法

热量和压力同时施于粉状厚料,成形和烧成同时完成。热压法优点有:(1)热压时粉料处于热塑性状态,形变阻力小,易于塑性流动和致密化,所需成型压力仅为冷压法的1/10,可成型大尺寸的 Al_2O_3 、BeO、BN和 TiB_2 等;(2)同时加温、加压有助于粉末颗粒的接触和扩散、流动等传质过程,降低烧结温度和缩短烧结时间,抑制晶粒长大;(3)热压法容易获得接近理论密度、气孔率接近于零的烧结体;容易得到细晶粒的组织;容易实现晶体的取向效应和控制含有高蒸气压成分的系统的组成变化;容易得到具有良好机械性能、电学性能的制品;(4)能生产形状较复杂、尺寸较精确的产品。热压法的缺点是生产率低、成本高。热压法的加热方式有电阻直热式、电阻间接热式、感应间接加热、感应直接加热。陶瓷热压模具材料有石墨、氧化铝。石墨可承受70 MPa压力,1500~2000°C; Al_2O_3 模具可承受200 MPa压力。热压技术还有真空热压、保护气体热压、振动热压、均衡热压、超高压等。附加振动

的热压法可明显提高制品密度。

6. 火焰喷射法

将需喷涂的陶瓷制成棒状，再将棒置于火焰内使之熔化，后用喷射器将此熔液雾化喷向待涂敷的模型上。涂层厚度可准确地予以控制，并可得到很复杂的形状。金属冷却时收缩较陶瓷大，金属模具与喷制涂层当急速冷却时便易分离。如形状复杂，可用酸将金属熔化而陶瓷却不被侵蚀而保留；当用石墨模具则可在强烈氧化气氛中加热，将碳氧化为 CO_2 而除去，高熔点氧化物(如 Al_2O_3)和某些硅酸盐(如锆石英)等均可采用火焰喷射法。

(四)干燥

1. 干燥收缩

可塑性坯料颗粒间由水膜隔开，干燥时水先从表面蒸发，内部的水不断移向表面(等速干燥期)，随着含水量的降低，颗粒间彼此靠近，体积收缩(表面先收缩，出现张应力，加上热应力易引起表面开裂。若收缩过快，尤其是结构、含水量、加热、外形不均使坯体开裂和变形)；以至颗粒彼此接触，水仅存在于空隙内(吸附水)，收缩停止，此时含水量称为临界含水量，继续干燥时，水分必需由内部孔隙扩散至表面，阻力增大(降速干燥期)，此时不发生收缩，即使快速干燥也不会产生开裂与变形。

各种坯体的干燥收缩相差很大，粘土的细小片状颗粒可使其具有较厚水膜、较高可塑性、较大的干燥收缩及较高干燥强度，必需缓慢地干燥。温度增高，制品内水分扩散量增加；大气中水分能控制干燥件表面蒸发速率；在高温高湿下可避免表面干燥过速。坯料中加入无收缩、非塑性物料(砂、长石、熟料等)会减少龟裂现象；非可塑性物料成形，以及用干压、半干压、热压及等静压法时，其中含水量低于临界含水量水，不需干燥或进行快速干燥。

干燥又与坯料形状有关，表面积与其体积比愈大时，干燥愈快，捏练、挤制及注浆等工序均能影响颗粒有序排列，有序倾向愈大，收缩差别愈显著；片状颗粒的表面与受力方向平行时，沿力的作用方向上收缩较小，而与作用力垂直方向收缩较大。

2. 干燥强度

干燥强度系指坯体干燥后的强度。在可塑状态下坯体强度由屈服值决定(置于两刀口上，中心增加负荷，直至断裂)；干燥到收缩结束后坯体才具有弹性，一般用干坯的抗折强度表示，干燥到 40°C 时测定之。在 40°C 前随温度上升强度增加很慢，在 40°C 后提高较快，超过 250°C 强度反而降低。若过份干燥，又吸进空气中水分，以致引起膨胀开裂，在温度 25°C 及相对湿度95%的空气中，坯体可吸收3%以上水分，而1%(m)的水分可产生线膨胀率约0.04%。加速干燥最有效的方法是提高坯体本身的温度，这样可降低水的粘度和表面张力，提高水的蒸汽压和扩散系数等。对较薄的坯体和釉采用红外干燥，对较厚坯体采用高频干燥则更好。

坯体中固体物质含量愈多(接触点也就愈多)、颗粒愈细、愈趋球状(充满空隙)、晶片愈薄(紧密叠合)、阳离子交换能力愈强(能将颗粒联结起来)、施加外力愈大(有序排列的颗粒愈多、更多的接触表面)。含有絮凝剂(使颗粒依序排列致密)、含有腐殖质时均可提高强度。若泥料中含有空气，则会增加坯体孔隙率，可用真空练泥机去掉空气。

陶瓷制造过程中，要求坯体具有较高机械强度，尤其是下水管、瓷盘、坩埚等。添加成型剂的坯体也需干燥或排除成型剂，可单独进行，也可在烧结工序中进行。

(五)烧成

加热发生一系列物理、化学变化,由颗粒聚集体变成晶粒结合体,多孔体变为致密体,从而使陶瓷坯体硬固。它是陶瓷生产中最重要工序,根据不同要求,选用不同烧成方法。以粘土和长石、石英为原料制成的坯体在烧成过程中会发生化学分解,形成玻璃相,晶型发生转化等。

由粉末制成坯体经烧成而坚硬常称烧结。在颗粒接触处,某一温度下组成它们的离子发生热振动扩散而形成新物质;接触点愈多(即颗粒愈细)、堆积愈致密,则反应愈快、愈完成。将加压成形的铝氧粉等单成分烧成时,是在熔点以下,不出现玻璃相,称为无液相参加的烧结;通常陶瓷坯体由多种成分组成,常在熔点以下,形成共熔物、玻璃相,称为有液相参加的烧结,又称瓷化或玻化。

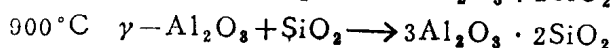
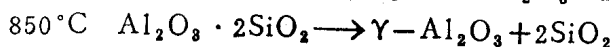
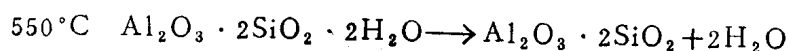
1. 粘土加热过程中变化

(1) 脱水反应:粘土实际加热状态主要由加热温度与脱水速度的关系而定。在空气中干燥粘土由20~100°C间发生膨胀,接着收缩(由于颗粒四周的胶膜脱水),至250°C左右收缩停止,其后继续膨胀至晶体分解而转为再收缩;残留结晶水大部分在430~600°C放出。三层结构粘土矿物放出结晶水、晶格变化、有较大膨胀,几乎所有水分放出后才收缩;高岭石在500~600°C开始收缩,消云母和叶蜡石则在800~900°C才收缩。具有二层结构的高岭石的结晶水放出时,急剧膨胀,随即转入收缩。膨胀大小决定于颗粒大小与结晶程度。高岭石在450°C左右开始放出结晶水,但到1000°C左右才放出大致14%水,恰好等于 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 所减轻的重量;若以纯高岭土制成2986g砵加热,600°C脱水结束,其所放出的蒸汽体积达2.2m³左右。

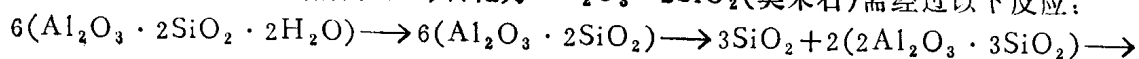
一般粘土矿物在发生分解或晶型转变时系吸热反应(550°C左右吸热很大,开始收缩),形成晶体时(1000°C左右)则为放热反应。结晶水放出温度决定于加热速度:如1000°C/h加热高岭土时,在550°C才开始分解,200°C/h时,则在460°C就开始分解,真空中分解温度更低。

坯体烧成时实际氧化阶段与烧成阶段的划分依坯体的大小和烧成条件而定。例如,高岭土42%、水云母10%、石英35%、硫化铁0.3%(金红石+石膏+有机物)2.7%配合成坯体的差热分析结果:最初吸热是热传导小的水蒸发,释放结晶水时吸热反应分为二阶段,微量有机物在300°C以下氧化放热,硫化物在300°C以下分解,氧化则持续到525°C,伴随剧烈的放热反应。水云母脱水的吸热比高岭土低、弱,被硫化物氧化的放热所抵消,高岭土脱水顶点为630°C,吸热、结晶水的放热顶点是970°C。结晶分二阶段进行,生成莫来石,放热顶点为885°C和1050°C。

(2) 粘土脱水后的产物:脱出结晶水后的氧化物形态,至今仍有许多不同看法。高岭土热分解形成 Al_2O_3 、 SiO_2 和 H_2O 的说法曾被承认一个时期。氧化物分解假说包括下述反应:



由 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (偏高岭石)转化为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石)需经过以下反应:



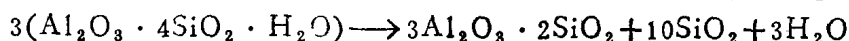
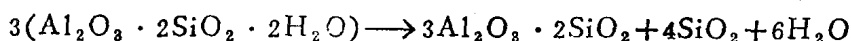
$8\text{SiO}_2 + 2(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ 。产生 $\text{Al} \cdot \text{Si}$ 尖晶石($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$)的假说仅在最近为人们所接受。

偏高岭石较活泼，能吸收苛性碱；晶格内的铝氧容易变动，因此可完全为酸溶解掉。

含碱粘土矿物(水云母和绢云母在 $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 放出结晶水， $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 晶格被破坏， 950°C 开始形成玻璃， 1100°C 开始形成莫来石， $850 \sim 1200^\circ\text{C}$ 形成尖晶石熔解在 1300°C 形成的玻璃中。

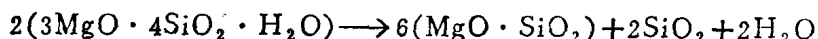
白云母在 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 时完全分解，形成莫来石， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及大量玻璃。蒙脱石在 600°C 以上失去结晶水， $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 发生变化，在 1100°C 左右形成尖晶石，并溶解于玻璃相中，从 1050°C 开始形成莫来石；蒙脱石失去层间水后的晶体结构与叶蜡石相同。叶蜡石的结晶水在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 时放出，形成非晶态无水叶蜡石， 1300°C 以上则有莫来石形成。

高岭石和叶蜡石等粘土矿物在形成莫来石的同时，剩余的硅氧就变成方石英：



叶蜡石可形成较多方石英，因此反应的膨胀率比高岭石高得多；又因脱水量较少，故烧成收缩率也就小得多。

滑石($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和叶蜡石的晶体结构相同， 4Al^{3+} 的位置被 6Mg^{2+} 置换； $850 \sim 1050^\circ\text{C}$ 将失去结晶水而形成顽火辉石与方石英，反应如下：



(3) 脱水高岭石的再水化：粘土煅烧物中含有铝氧和硅氧胶，具有一定的化学活性，经 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 煅烧过的高岭石经 48h 后会吸收 14.5% 水，若在更高温度下煅烧时，则吸收的水分减少。将煅烧至脱水的高岭石置于高压釜中并以 10133kPa 的蒸汽处理时，则会重新变成高岭石。经 300°C 、10133kPa 处理时，偏高岭石变成其它粘土矿物。1000 $^\circ\text{C}$ 以煅烧过的高岭石经 96h、 200°C 高压釜处理后，则不再具有水化作用；经过这一处理而不发生水化的各种粘土矿物的煅烧温度为：水云母 950°C 、蒙脱石 900°C 、蛭石 950°C 、水矾土矿及褐铁矿 500°C 。再吸附水的量即使很少，但仍显膨胀；煅烧后的高岭石在大气中再吸水而膨胀的现象，称为水化膨胀。

重复脱水后再水化时，结晶格子重排，再水化时有困难。 $500 \sim 950^\circ\text{C}$ 煅烧后的高岭土的耐压强度为 6.9~13.7MPa，经 200°C 高压釜处理 96h 后再煅烧时，耐压强度增加到 34.3~97.5MPa，这是由于结晶格子对称性提高；结晶程度愈高的高岭石，效果愈明显；较低温度下煅烧高岭石，用高压釜再水化后，于 600°C 再烧成时，其耐压强度高达 146.3MPa。

(4) 粘土在高温时变化：由纯高岭土和纯叶蜡石分解而形成的非晶质硅氧于 1300°C 左右不发生结晶；当加入普通熔剂，则晶化温度较低，成方石英。必需分别考虑工业用粘土中是否混有不纯物(石英)，或粘土分解而形成 SiO_2 ；石英颗粒比分解而成的 SiO_2 粗，即使加入熔剂，在 1300°C 下也不会转化成方石英；如以微粒状石英加入，或以非晶质硅氧加入，并有熔剂存在时，则可能形成鳞石英。纯莫来石的熔点为 1930°C 、纯高岭石为 1780°C ；高岭石中含有石英时，石英就成了强熔剂；在工业上还混有其它熔剂性氧化物，含量虽很少，亦能明显降低熔化温度，种类愈多，影响愈复杂。高岭土于 1400°C 烧成并保温 1 小时所形成的莫来石能用显微镜观察出，只要加入 1% 的 ZnO 、 Li_2O 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Cr_2O_3 或 Me_2O_3 (Me 代表金属离子) 就能促进莫来石生长；同时随温度不同而变化， Li_2O 及 MgO 在高、