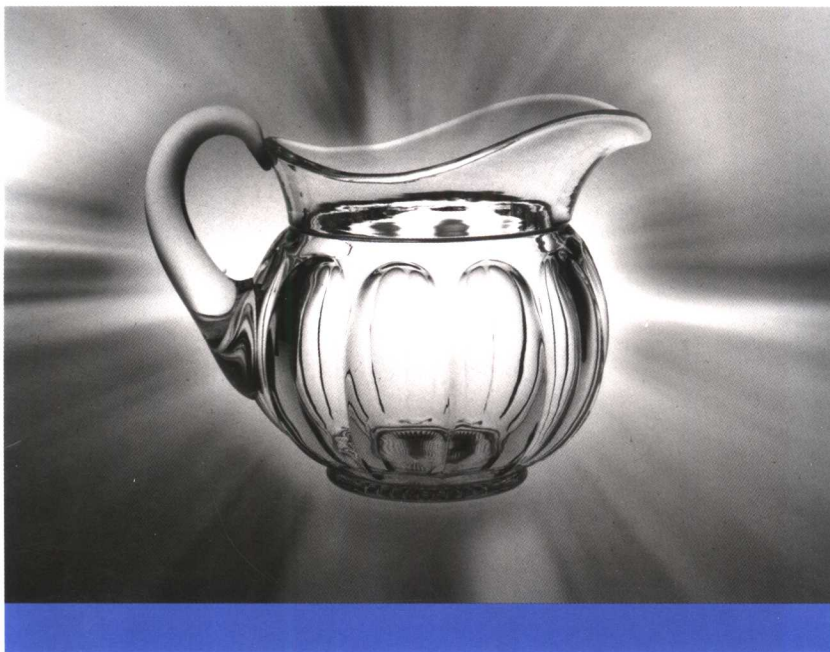


硅酸盐工业丛书

硅酸盐生产配方设计 与工艺控制

武秀兰 陈国平 嵇 鹰 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

硅 酸 盐 工 业 丛 书

硅酸盐生产配方设计与工艺控制

武秀兰 陈国平 嵇 鹰 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

硅酸盐生产配方设计与工艺控制/武秀兰等编著.
北京:化学工业出版社,2004.6

(硅酸盐工业丛书)

ISBN 7-5025-5660-5

I. 硅… II. ①武…②陈…③嵇… III. 硅酸盐-生产工艺
IV. TQ170.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 051585 号

硅酸盐工业丛书

硅酸盐生产配方设计与工艺控制

武秀兰 陈国平 嵇鹰 编著

责任编辑:路金辉

文字编辑:管景岩

责任校对:凌亚男

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

http://www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销

中国纺织出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787 mm×1092 mm 1/16 印张 18½ 字数 453 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5660-5/TQ·2015

定 价:38.00 元

版权所有 违者必究

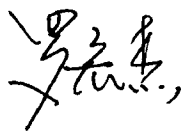
该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

丛书序言

硅酸盐系列丛书终于要和读者见面了，我感到由衷的欣慰。从事本专业教学科研工作以来，我深感此领域专业资料的缺乏，因此一直有此愿望，能将多年的研究成果汇集成册，能将本行业的前沿技术介绍给迫切需要的厂矿企业技术研究及应用人员。在我校数十名专家教授、科研及工程技术人员努力下，终于达成心愿。虽然也难免有缺憾，但其能够集中中外本研究领域之大成，知识新颖、技术全面。以方法论述为主导，以实际应用示例相辅证，以实用性为特色，立足服务于生产、科研、开发与应用。

硅酸盐工程材料，在国民经济建设中有着举足轻重的地位和作用，是古老的传统产业之一。现代科学技术的发展为其注入了新的活力，使其今天依然具备不可替代或更为重要的作用。然而，由于本行业起源于实践，过去多是依重于经验，因此理论与科学总结相对偏少。在此方面，本系列丛书足以拾遗补缺，有所裨益。

近十至二十年来，硅酸盐行业的生产技术有了很大发展，很多用于先进材料生产中的尖端技术也开始应用，并取得了很好的成效，如水热技术、原位成型技术、计算机控制非接触装饰技术等，不仅简化了生产工艺，提高了产品质量、装饰效果等，也大大降低了生产成本。可以预见，边缘学科知识在本行业的应用会越来越广，充分展示这些知识应用的新方法、新技术也是本系列丛书的特色之一。因此，该丛书对于企业管理、技术开发工作有很好的指导意义，也是大专院校师生的一部较好的教学参考书。



2004年7月

前 言

硅酸盐材料主要包括普通陶瓷、玻璃、硅酸盐水泥及其制品、耐火材料、无机保温材料等。从 5000 年前陶器到瓷器的发明，中国硅酸盐工业有着悠久而辉煌的历史。随着人类文明的进步和科学技术的发展，硅酸盐材料的应用范围越来越广，对材料的性能要求越来越高，对生产技术水平也提出了更高的要求。

本书根据国内外硅酸盐材料研究和生产的最新发展状况，结合中国硅酸盐工业的生产实际，较全面地介绍了陶瓷、玻璃、水泥等常用硅酸盐材料生产配方的设计方法和试验方法，论述了生产工艺控制与材料性能及产品质量的关系，并着重介绍了一些新工艺、新技术和新产品。为了使从事硅酸盐材料及制品生产的技术人员、管理人员对配方设计及工艺控制技术有较深的理解，同时便于普通读者了解硅酸盐行业的概况和特点，本书尽可能做到文字简练、通俗易懂、条理清楚、信息量大、实用性强。

参加本书编写的有陕西科技大学的武秀兰（第 1、2、3 章）、陈国平（第 4、5、6 章）和西安建筑科技大学的嵇鹰（第 7 章）。全书由武秀兰统稿。

本书在编写过程中得到了陕西科技大学罗宏杰校长（教授）、朱振峰教授、王秀峰教授、秦本正副教授、李启甲副教授等业内专家的大力支持和热情帮助，在此表示衷心的感谢。

由于硅酸盐材料及生产技术内容广泛并在不断发展，加之编者水平所限，书中不妥之处在所难免，敬请专家及读者批评指正。

编 者

2004 年 3 月

内 容 提 要

本书根据国内外硅酸盐材料研究和生产的最新发展状况,结合中国硅酸盐工业的生产实践,较全面介绍了陶瓷、玻璃、水泥等常用硅酸盐材料生产配方的设计方法和试验方法,论述了生产工艺制度控制与材料性能及产品质量的关系,并着重介绍了一些新工艺、新技术和新产品。

本书文字简练、通俗易懂、条理清楚、信息量大、实用性强,适合从事硅酸盐材料及制品生产的技术人员、管理人员阅读,也可供高校相关专业师生参考。

目 录

第一篇 陶 瓷

第 1 章 陶瓷材料的显微结构与性能	3
1.1 陶瓷坯体的显微结构	3
1.1.1 普通陶瓷坯体的相组成与显微结构	4
1.1.2 工艺因素对陶瓷显微结构的影响	6
1.2 陶瓷釉的显微结构.....	10
1.2.1 陶瓷釉的分类.....	10
1.2.2 陶瓷釉的显微结构.....	11
1.3 陶瓷材料性能的控制.....	17
1.3.1 陶瓷材料的力学性能.....	18
1.3.2 光学性能的控制.....	21
1.3.3 热学性能.....	23
1.3.4 电性能的控制.....	24
参考文献	27
第 2 章 陶瓷坯釉料配方设计与计算	28
2.1 陶瓷坯釉料配方组成的表示方法.....	28
2.1.1 配料量表示法.....	28
2.1.2 化学组成表示法.....	28
2.1.3 矿物组成表示法.....	28
2.1.4 实验式表示法.....	29
2.2 陶瓷坯料配方设计的基本原理和方法.....	29
2.2.1 陶瓷坯体的组成.....	29
2.2.2 各种原料在陶瓷生产中的作用.....	37
2.2.3 坯料配方确定方法.....	43
2.3 陶瓷釉料配方设计原理和方法.....	44
2.3.1 釉的性质.....	44
2.3.2 制釉氧化物及其作用.....	52
2.3.3 釉料配方确定方法.....	55
2.4 陶瓷生产配方设计的依据、原则和步骤.....	57
2.4.1 陶瓷生产配方设计的依据和原则.....	57
2.4.2 陶瓷生产配方设计的步骤.....	58
2.5 陶瓷生产配方计算.....	59

2.5.1 传统的配方计算方法	59
2.5.2 由相图计算坯料配方	65
2.5.3 釉料配方计算	66
2.5.4 坯釉料配方的计算机辅助设计	70
2.6 陶瓷生产实验配方设计方法	71
2.6.1 单组分调节法	71
2.6.2 二组分调节法(四角配料法)	72
2.6.3 三组分调节法(三角配料法)	74
2.6.4 正交设计实验法	74
参考文献	76
第3章 陶瓷生产过程及工艺控制	77
3.1 压制成形与等静压成形	77
3.1.1 压制成形坯料的制备方法	77
3.1.2 压制成形对坯料的性能要求及工艺控制	78
3.1.3 压制成形过程及控制	80
3.1.4 等静压成形	81
3.2 可塑成形	83
3.2.1 可塑成形方法	83
3.2.2 可塑成形坯料的制备	87
3.2.3 可塑泥的性能要求与工艺控制	88
3.3 注浆成形	89
3.3.1 注浆成形的特点	89
3.3.2 注浆成形对泥浆性能的要求及控制	90
3.3.3 注浆泥浆的制备	92
3.3.4 注浆成形疑难缺陷分析	92
3.3.5 高压注浆	93
3.4 干燥过程工艺控制	95
3.4.1 干燥过程分析	95
3.4.2 干燥方法及工艺控制	96
3.5 烧成过程工艺控制	97
3.5.1 烧成过程	97
3.5.2 烧成制度	100
3.5.3 连续式窑炉烧成过程工艺控制	101
3.5.4 间歇式窑炉烧成过程工艺控制	105
参考文献	106

第二篇 玻 璃

第4章 玻璃的结构与性质	111
4.1 玻璃结构	111

4.1.1	无规则网络学说	111
4.1.2	微晶学说	117
4.1.3	玻璃的亚微观结构	119
4.2	影响玻璃性质的主要因素	120
4.2.1	黏度	120
4.2.2	析晶性能	122
4.2.3	光学性能	123
4.2.4	密度	126
4.2.5	热膨胀系数	128
4.2.6	电性能	129
4.2.7	强度	131
4.2.8	化学稳定性	132
	参考文献	133
第5章	玻璃配方设计与计算	134
5.1	原料的种类与选择	134
5.1.1	主要原料	134
5.1.2	辅助原料	139
5.1.3	原料质量要求	142
5.2	玻璃化学组成的设计	144
5.2.1	玻璃化学组成的设计原则	145
5.2.2	玻璃化学组成的设计方法	147
5.3	配方计算	152
5.3.1	人工计算法	153
5.3.2	线性方程组法	156
5.3.3	计算机编程计算法	159
	参考文献	162
第6章	玻璃生产过程及工艺控制	163
6.1	配合料制备	163
6.1.1	原料储存和输送	163
6.1.2	称量与混合	164
6.1.3	配合料的质量要求	167
6.1.4	环境污染及其治理	167
6.1.5	用物理性能检测结果微调配方的方法	168
6.2	熔制过程	169
6.2.1	玻璃的熔制过程	170
6.2.2	影响玻璃熔制过程的主要因素	171
6.2.3	玻璃熔体中的缺陷	173
6.3	成形工艺及控制	177
6.3.1	成形要素	177
6.3.2	吹制成形	179

6.3.3 压制成形	182
6.3.4 板玻璃成形	184
6.3.5 拉制成形	186
6.3.6 料滴控制与调整	191
6.4 退火工艺及控制	193
6.4.1 玻璃的应力	193
6.4.2 玻璃的退火	194
6.5 玻璃后加工工艺及控制	196
6.5.1 玻璃的冷加工	196
6.5.2 玻璃的热加工	199
参考文献	201

第三篇 水 泥

第7章 硅酸盐水泥组成设计与工艺控制	205
7.1 硅酸盐水泥生产概述	205
7.1.1 硅酸盐水泥生产方法的分类	205
7.1.2 各种生产方法的特点	205
7.1.3 硅酸盐水泥的生产过程	206
7.1.4 硅酸盐水泥的特性和使用范围	207
7.2 硅酸盐水泥熟料的矿物组成	209
7.2.1 硅酸盐水泥熟料的化学成分	209
7.2.2 硅酸盐水泥熟料的矿物组成	210
7.2.3 水泥熟料的率值	214
7.2.4 熟料矿物潜在组成的计算	215
7.3 硅酸盐水泥配料计算	217
7.3.1 原料	217
7.3.2 水泥生料的易烧性	225
7.3.3 熟料率值和矿物组成的选择	226
7.3.4 生料的配料计算	228
7.4 硅酸盐水泥生产工艺控制	233
7.4.1 石灰石、黏土矿山的控制	234
7.4.2 原料、燃料的预均化和控制	234
7.4.3 生料制备及控制	235
7.4.4 生料均化与控制	238
7.4.5 熟料和水泥的质量控制	239
7.5 硅酸盐水泥熟料的煅烧	240
7.5.1 生料在燃烧过程中的物理与化学变化	240
7.5.2 矿化剂对熟料的煅烧和质量的影响	244
7.5.3 煅烧窑炉设备	246

7.6 硅酸盐水泥的水化和硬化	251
7.6.1 硅酸盐水泥熟料矿物的水化	251
7.6.2 硅酸盐水泥的水化	255
7.6.3 水泥浆结构的形成过程与特性	258
7.7 硅酸盐水泥的工程性质	261
7.7.1 水泥石的强度与变形	261
7.7.2 水泥石的体积变化	263
7.7.3 水泥石的抗渗性与抗冻性	265
7.7.4 水泥石的抗侵蚀性	266
7.8 掺混合材的水泥	269
7.8.1 高炉矿渣和矿渣水泥	269
7.8.2 火山灰质混合材料与火山灰水泥	271
7.8.3 粉煤灰与粉煤灰水泥	272
7.9 特种水泥	273
7.9.1 快硬高强水泥	273
7.9.2 水工水泥	275
7.9.3 膨胀和自应力水泥	276
7.9.4 油井水泥	278
7.9.5 装饰水泥	280
7.9.6 耐高温水泥及胶凝材料	281
7.9.7 防辐射水泥	282
7.9.8 低碱度水泥	282
7.9.9 道路硅酸盐水泥	282
7.9.10 砌筑水泥	283
参考文献	283

第一篇 陶 瓷

第 1 章 陶瓷材料的显微结构与性能

1.1 陶瓷坯体的显微结构

显微结构是指在光学-电子显微镜下分辨出的试样中所含相的种类及其数量，颗粒的形状、大小、分布取向和它们相互之间的综合特征，包括显微结构和亚显微结构，但不包括宏观结构和微观结构（表 1-1）。显微结构是组成和工艺过程各因素的综合反映，陶瓷坯体经过高温煅烧后其显微结构发生了明显的变化。不同成分的陶瓷材料有不同的显微结构，即使是相同成分的材料，由于工艺条件不同，其显微结构也不尽相同，因此陶瓷材料的性能也不相同。

表 1-1 材料结构分类及所用观察设备

物体尺寸	结构类型	观察设备	研究对象	举 例
100 μm 以上	大结构 宏观结构 低倍结构	肉眼 放大镜 实体显微镜	晶粒 颗粒集团	断面结构 外观缺陷 裂纹、空洞
100~10 μm	显微结构	偏光显微镜 反光显微镜 相衬显微镜 干涉显微镜 显微光度计 显微硬度计	晶粒 多相集团	相的定性和定量，晶形、分布及物相的光学性质
10~0.2 μm			微晶集团	物相形态、取向和结构，物相的硬度和部分光学性质；消光、干涉色、延性、多色性等
0.2~0.01 μm	亚显微结构	暗场显微镜 超视显微镜 干涉相衬显微镜 电子显微镜 扫描电子显微镜	微晶 胶团	液相分离体，沉积，凝胶结构 晶面表现形貌 晶体构造的位错缺陷
<0.01 μm (即<10 nm)	微观结构	场离子显微镜 高分辨电子显微镜	晶格点阵	钨晶格 高岭石点阵

陶瓷材料的性能主要决定于制品的化学组分、相组成、宏观结构及显微结构。当化学成分确定以后，相组成，尤其是晶相组成和显微结构特征起着关键性作用。因为显微结构是生产过程和工艺条件的直接记录，每个生产环节的变化在显微结构上均有反映，而制品的相组成和显微结构特征，又直接影响甚至决定着制品的技术性能、质量、应用性状和效果。因此，研究陶瓷的显微结构及其形成机理，进而探讨它们的制备工艺及其性能与显微结构三者之间的关系，便成为陶瓷研究中的重要课题之一。通过显微结构的设计，选用合适的原料和配方，采用特定的生产工艺过程和工艺条件，通过试验和研究即可获得所需要的材料制品。可见，显微结构在陶瓷材料的研究、制造和制品性能、应用效果之间起着核心作用

(图 1-1)。

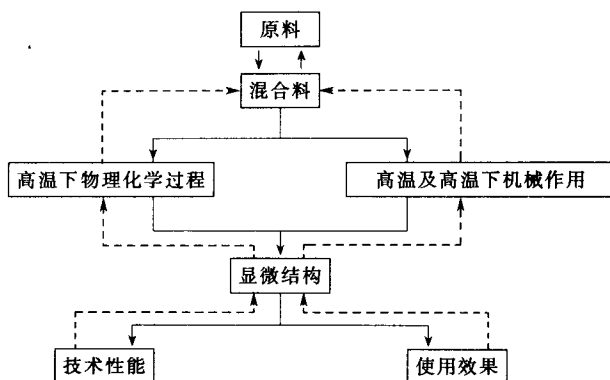


图 1-1 显微结构核心地位方框图

1.1.1 普通陶瓷坯体的相组成与显微结构

烧结后的瓷坯是由玻璃相、晶相和气相构成的多相非均质材料。不同的瓷质具有不同的物相组成，因此也就具有不同的性能。而显微结构又与原料配方和工艺制度等许多因素密切相关。

1.1.1.1 玻璃相

陶瓷坯体中的玻璃相是由坯体中的熔剂组分熔融及其与石英、黏土等其他组分在一定温度下共熔，然后在冷却过程中凝结而成的非晶态低熔固体物质。玻璃相的成分随坯料的配方而异，即使在同一瓷坯中，其组成也并不均一。例如，长石质瓷坯中主要是含钾、钠的长石玻璃（折射率约为 1.49），此外还有在接触黏土分解产物区域的富氧化铝和硅氧玻璃（折射率约为 1.55）以及在石英颗粒边缘的富硅氧玻璃（折射率约为 1.46）；骨质瓷中主要是磷酸盐玻璃（折射率约为 1.56）；为了防止滑石质装置瓷件老化，降低介质损耗，常配入碳酸钡，因此这类瓷件的玻璃相为高钡玻璃。玻璃相的含量与坯体的组成、原料的粉碎细度及烧成制度等因素有关，坯料中熔剂及易熔杂质成分愈多、坯料的颗粒愈细、烧成温度愈高或高温保温时间愈长，生成的玻璃相就愈多。在瓷坯中，玻璃相分布在晶相周围形成连续相，将晶粒黏结在一起，起到填充空隙、致密坯体、促使晶体成长、增加透明度和降低坯体烧结温度的作用；高黏度玻璃还能抑制晶粒长大、防止晶型转变和扩大烧结温度范围，获得大小合适的晶粒尺寸。但与晶体相比，由于玻璃相的结构较疏松、强度较低、膨胀系数较大、高温下易软化，所以过多的玻璃相会使制品的骨架变弱，使强度和抗热震性能降低，引起产品变形。此外，存在于玻璃结构空隙中的碱金属离子在电场作用下会产生位移和极化，从而降低瓷件的电绝缘性能和增大介质损耗，因此在电学性能、高温机械性能要求严格的功能陶瓷和结构陶瓷中，应限制玻璃相的数量或采用无玻璃相组成。

1.1.1.2 晶相

烧结后的瓷坯中存在多种晶相，这些晶体是形成瓷坯的骨架。坯料的组成不同以及制造工艺的差别，形成晶相的种类及数量也有差异。如滑石质瓷的主晶相为原顽火辉石，次晶相为斜顽火辉石，二者是同质异相。刚玉瓷的主晶相为刚玉（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）。长石质瓷中的晶相是莫来石、残留石英和方石英，总量达 45%~60%（体积分数）。其中一部分莫来石是由高岭

石矿物在烧成过程分解生成的粒状或鳞片状莫来石，称为一次莫来石；另一部分则是由长石熔体中析出的针状莫来石，称为二次莫来石。

加热到 550~650 °C 时, 高岭石脱水生成不稳定的非晶态偏高岭石, 反应式如下

温度继续升高到接近 1 000 ℃ 时, 开始生成莫来石, 并游离出活性的非晶态 SiO_2 , 即

上述反应进行到 1 200 ℃ 左右时，莫来石晶体生成并逐步长大，晶形逐步完整。因此，黏土矿物在瓷坯显微结构中可以出现两种状态的莫来石，一种是发育较差的鳞片状莫来石（图 1-2），另一种是发育较好、排列较整齐的人字形莫来石（图 1-3）。

图 1-2 瓷坯中鳞片状排列的莫来石 (TEM)

图 1-3 瓷坯中呈人字形排列的莫来石 (TEM)

由黏土及长石带入的白云母、绢云母等矿物虽属于熔剂性原料，具有完全解理，在烧成反应过程中除脱水外，在 1 200 ℃ 以上其解理面上将形成规整分布的针状莫来石晶体，只是仍保留云母残骸的假象（图 1-6）。

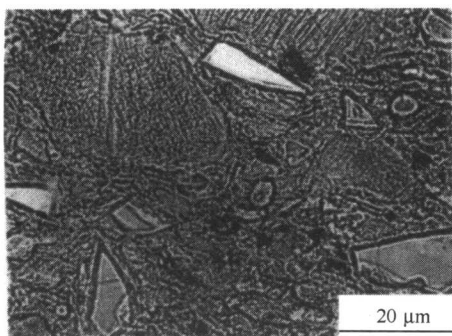


图 1-4 瓷坯中长石转化析出的莫来石仍保留着长石晶体的外形（单偏光）

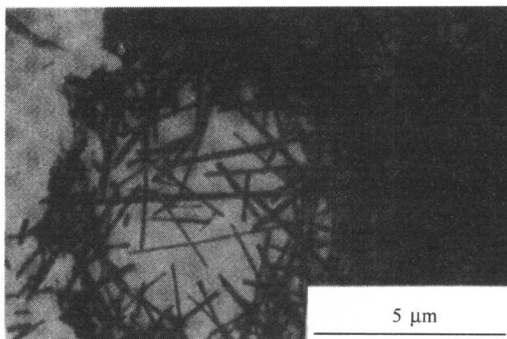


图 1-5 瓷坯中的二次莫来石呈网络状（TEA）

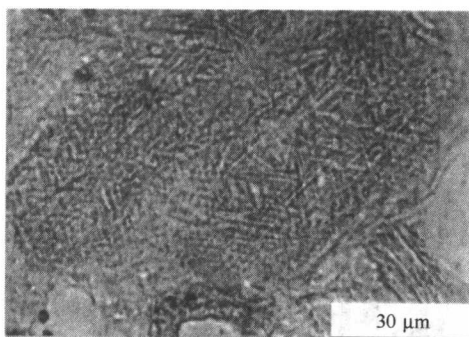


图 1-6 瓷坯中规整分布的莫来石仍保留云母假象，莫来石呈格子状排列（单偏光）

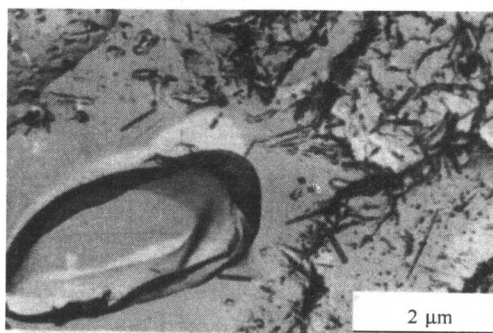


图 1-7 瓷坯中石英晶体呈浑圆形，有明显熔蚀边（TEM）

1.1.1.3 气孔

气孔是烧成时坯体内的气体（包括生坯孔隙中的原有气体和烧成过程中氧化分解反应放出的气体）没有完全排除干净而残留在瓷坯中形成的。显然，气孔的存在除与坯料组成有关外，还与烧成条件有密切的关系。坯体在未烧结前，气孔率高达 35%~40%（体积分数）（热压或高温等静压成形时，坯体气孔率可降至小于 1%），随着液相的产生与不断增加，气孔逐渐被填充，气孔率降低，致密度提高。但有些气体尤其是高温分解放出的气体，往往被黏度较大的熔体或其他物相所包裹，很难顺利地完全排除而残留下来。当过烧时，由于重结晶作用，晶粒异常长大或者由于液相黏度降低、闭口气孔合并、开口气孔增加，往往使孔径及总气孔率增大。气孔通常分布于玻璃相基质中，晶粒重结晶时会将气孔包含到大晶粒之中，这时由于残留气孔距离晶界较远，扩散途径长而难以排除。

不同陶瓷对气孔的允许程度不同，有的陶瓷制品可含有 5%~10% 的残留气体，有的制品不允许气孔存在，而多孔陶瓷则要求含大量气孔。气孔的存在将降低陶瓷产品的机械强度、绝缘性能和透光率，增大介电损耗。

1.1.2 工艺因素对陶瓷显微结构的影响

陶瓷生产的各个环节都会影响到产品的显微结构，只是不同组成、不同类型的陶瓷材料对工艺因素的敏感程度不尽相同而已。显微结构和断裂力学研究表明，改善陶瓷材料强度和韧性的途径是高纯度、高密度、微晶、材料内部预加一定压应力、添加增强材料等。因此，陶瓷显微结构形成时的晶粒、气孔、边界相和分散相的大小、形状、排列、分布、聚集