

高等学校试用教材

# 陶瓷工艺学

华南工学院  
南京化工学院 合编  
武汉建筑材料工业学院

中国建筑工业出版社

本书系建筑材料工业部组织编写的陶瓷专业教材。书中分篇介绍了陶瓷生产的主要过程及其机理,普通陶瓷及特种陶瓷主要品种的生产工艺和性能。编写时按照科学性与先进性的要求,综合与归纳了我国陶瓷生产与科研的成果,同时吸取了国外陶瓷文献中有益的内容。

本书为高等学校试用教材,也可作陶瓷专业科技人员的参考书。

高等学校试用教材  
**陶瓷工艺学**  
华南工学院  
南京化工学院 合编  
武汉建筑材料工业学院

\*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)  
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售  
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

\*

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 27<sup>1</sup>/<sub>4</sub> 字数: 660千字  
1981年7月第一版 1981年7月第一次印刷  
印数: 1—7,610册 定价: 2.80元  
统一书号: 15040·4117

# 目 录

|          |   |
|----------|---|
| 绪论 ..... | 1 |
|----------|---|

## 第一篇 陶瓷生产过程

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 第一章 原料 .....          | 5   |
| 第一节 粘土类原料 .....       | 5   |
| 第二节 长石类原料 .....       | 19  |
| 第三节 石英类原料 .....       | 23  |
| 第四节 滑石 .....          | 24  |
| 第五节 硅灰石 .....         | 25  |
| 第六节 碳酸盐类原料 .....      | 26  |
| 主要参考文献 .....          | 27  |
| 第二章 配料 .....          | 28  |
| 第一节 坯、釉料组成的表示方法 ..... | 28  |
| 第二节 配方的依据 .....       | 29  |
| 第三节 配方的计算 .....       | 30  |
| 主要参考文献 .....          | 47  |
| 第三章 坯料制备 .....        | 48  |
| 第一节 坯料的种类和质量要求 .....  | 48  |
| 第二节 原料的热处理 .....      | 49  |
| 第三节 坯料的制备过程 .....     | 55  |
| 第四节 坯料制备流程 .....      | 68  |
| 第五节 坯料的质量控制 .....     | 71  |
| 主要参考文献 .....          | 75  |
| 第四章 成型 .....          | 76  |
| 第一节 可塑成型 .....        | 76  |
| 第二节 注浆成型 .....        | 87  |
| 第三节 压制成型 .....        | 103 |
| 第四节 成型方法的选择与比较 .....  | 112 |
| 第五节 成型模具 .....        | 113 |
| 主要参考文献 .....          | 118 |
| 第五章 生坯的干燥 .....       | 119 |
| 第一节 干燥原理与生坯变化 .....   | 119 |
| 第二节 干燥制度与排除缺陷 .....   | 121 |
| 第三节 干燥方法与应用 .....     | 122 |
| 主要参考文献 .....          | 126 |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 第六章 釉料和装饰 .....               | 127 |
| 第一节 釉的作用与分类 .....             | 127 |
| 第二节 釉的性质 .....                | 129 |
| 第三节 坯釉适应性 .....               | 138 |
| 第四节 釉料配制原则、方法及其计算 .....       | 143 |
| 第五节 釉浆制备及施釉工艺 .....           | 150 |
| 第六节 釉的形成 .....                | 153 |
| 第七节 陶瓷的装饰 .....               | 155 |
| 第八节 陶瓷色剂 .....                | 157 |
| 主要参考文献 .....                  | 165 |
| 第七章 烧成 .....                  | 166 |
| 第一节 陶瓷烧成时的物理化学变化 .....        | 166 |
| 第二节 坯体的宏观性能和显微结构在烧成中的变化 ..... | 169 |
| 第三节 特种陶瓷的烧结 .....             | 174 |
| 第四节 烧成制度 .....                | 175 |
| 第五节 烧成质量的分析 .....             | 186 |
| 第六节 陶瓷的快速烧成 .....             | 189 |
| 第七节 烧成新工艺 .....               | 193 |
| 第八节 陶瓷产品的装窑和窑具 .....          | 195 |
| 主要参考文献 .....                  | 200 |
| 第八章 金属化与封接 .....              | 201 |
| 第一节 被银法 .....                 | 201 |
| 第二节 烧结金属粉末法 .....             | 204 |
| 第三节 活性金属法 .....               | 206 |
| 主要参考文献 .....                  | 207 |

## 第二篇 普通陶瓷

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 第一章 日用陶瓷 .....             | 208 |
| 第一节 日用细瓷 .....             | 208 |
| 第二节 日用精陶 .....             | 219 |
| 第三节 日用陶瓷生产的发展概况 .....      | 221 |
| 第四节 陈设陶瓷常用的色釉和艺术釉 .....    | 222 |
| 主要参考文献 .....               | 227 |
| 第二章 建筑陶瓷 .....             | 228 |
| 第一节 建筑陶瓷的种类和性质要求 .....     | 228 |
| 第二节 卫生陶瓷 .....             | 228 |
| 第三节 釉面砖 .....              | 233 |
| 第四节 乳浊釉 .....              | 241 |
| 第五节 铺地砖、锦砖、陶管的生产工艺特点 ..... | 246 |
| 主要参考文献 .....               | 249 |
| 第三章 电瓷 .....               | 250 |
| 第一节 电瓷的分类、性质和用途 .....      | 250 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 第二节 电瓷的配方、造型设计及生产工艺 ..... | 252 |
| 第三节 高强度瓷 .....            | 263 |
| 第四节 高压电瓷用釉 .....          | 265 |
| 主要参考文献 .....              | 268 |
| <b>第四章 化工陶瓷</b> .....     | 269 |
| 第一节 化工陶瓷的种类和性质要求 .....    | 269 |
| 第二节 化工陶瓷生产工艺 .....        | 270 |
| 第三节 新型化工陶瓷材料 .....        | 274 |
| 第四节 化学瓷 .....             | 279 |
| 主要参考文献 .....              | 280 |
| <b>第五章 多孔陶瓷</b> .....     | 281 |
| 第一节 多孔陶瓷的种类和特性 .....      | 281 |
| 第二节 多孔陶瓷的生产工艺 .....       | 285 |
| 第三节 多孔陶瓷的应用 .....         | 288 |
| 主要参考文献 .....              | 292 |

### 第三篇 特种陶瓷

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| <b>第一章 装置瓷</b> .....    | 293 |
| 第一节 高铝瓷 .....           | 294 |
| 第二节 镁质瓷 .....           | 309 |
| 主要参考文献 .....            | 320 |
| <b>第二章 电容器陶瓷</b> .....  | 321 |
| 第一节 非铁电电容器陶瓷 .....      | 321 |
| 第二节 铁电电容器陶瓷 .....       | 332 |
| 第三节 反铁电电容器陶瓷 .....      | 336 |
| 第四节 半导体电容器陶瓷 .....      | 340 |
| 主要参考文献 .....            | 345 |
| <b>第三章 压电陶瓷</b> .....   | 346 |
| 第一节 压电陶瓷的结构与压电性 .....   | 346 |
| 第二节 压电陶瓷材料 .....        | 349 |
| 第三节 压电陶瓷性能的稳定性 .....    | 356 |
| 第四节 PZT压电陶瓷生产工艺 .....   | 359 |
| 第五节 压电陶瓷的应用 .....       | 363 |
| 主要参考文献 .....            | 363 |
| <b>第四章 铁氧体</b> .....    | 364 |
| 第一节 铁氧体的晶体结构 .....      | 364 |
| 第二节 铁氧体的生产工艺 .....      | 367 |
| 第三节 软磁铁氧体 .....         | 369 |
| 第四节 其他铁氧体材料 .....       | 373 |
| 主要参考文献 .....            | 375 |
| <b>第五章 高温陶瓷材料</b> ..... | 376 |
| 第一节 概述 .....            | 376 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 第二节 氧化物陶瓷 .....      | 377 |
| 第三节 透明氧化物陶瓷 .....    | 386 |
| 第四节 非氧化物高温陶瓷 .....   | 389 |
| 主要参考文献 .....         | 397 |
| 第六章 复合材料 .....       | 398 |
| 第一节 无机纤维及其复合材料 ..... | 398 |
| 第二节 高温涂层 .....       | 405 |
| 第三节 金属陶瓷 .....       | 409 |
| 主要参考文献 .....         | 412 |
| 第七章 其他特种陶瓷 .....     | 413 |
| 第一节 透明铁电陶瓷 .....     | 413 |
| 第二节 微晶玻璃(玻璃陶瓷) ..... | 418 |
| 第三节 导电陶瓷 .....       | 419 |
| 主要参考文献 .....         | 421 |
| 附 录 .....            | 422 |
| 一、常用矿物的组成计算表 .....   | 422 |
| 二、标准测温锥与温度对照表 .....  | 427 |

# 绪 论

## 一、陶瓷的涵义和种类

陶瓷是人类生活和生产中不可缺少的一种材料。陶瓷产品的应用范围遍及国民经济各个领域。它的生产发展经历了由简单到复杂、由粗糙到精细、从无釉到施釉、从低温到高温的过程。随着生产力的发展和技术水平的提高，各个历史阶段赋予陶瓷的涵义和范围也因而发生变化。

传统的陶瓷产品如日用陶瓷、建筑陶瓷、电瓷等是用粘土类及其他天然矿物原料经过粉碎加工、成型、煅烧等过程而得到的器皿。由于它使用的原料主要是硅酸盐矿物，所以归属于硅酸盐类材料。生产的发展与科学技术的进步要求充分利用陶瓷材料的物理与化学性质，因而制成了许多新型品种，使得陶瓷从古老的工艺与艺术领域中进入到现代科学技术的行列中。这些陶瓷新品种，如氧化物陶瓷、压电陶瓷、金属陶瓷等常称为特种陶瓷。它们的生产过程虽然基本上还是原料处理—成型—煅烧这种传统方式，但采用的原料已扩大到化工原料和合成矿物，组成范围也伸展到无机非金属材料的范畴中。基于这种情况，我们可以认为，凡用传统的陶瓷生产方法制成的无机多晶产品均属陶瓷之列。

陶瓷的范围在国际上并没有统一的界限。在欧洲的一些国家中，陶瓷最初系指传统的粘土质产品，后来又包括特种陶瓷。而在美国和日本，陶瓷（Ceramics）是硅酸盐或密业产品的同义词，它不仅包括了陶瓷和耐火材料，还包括水泥、玻璃与珐琅在内。

从产品的种类来说，陶瓷系陶器与瓷器两大类产品的总称。陶器通常有一定吸水率，断面粗糙无光，不透明，敲之声音粗哑，有的无釉，有的施釉。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（某些特种瓷并不施釉，甚至颜色不白，但烧结程度仍是高的）。介于陶器与瓷器之间的一类产品，坯体较致密，吸水率也小，颜色有深有浅，但缺乏半透明性。这类产品国外通称炻器，也有称为半瓷。我国科技文献中常称为原始瓷器，或称为石胎瓷。

随着生产与科学技术的发展，陶瓷产品种类日益增多。为了便于掌握各种产品的特征，通常从不同角度加以分类。如根据其基本物理性能（气孔率、透明性、色泽等）分类；根据所用原料或产品的组成分类；或根据其用途来分类等。陶瓷工作者提出了许多分类的方法，但国际上尚无统一的方案。我们试将陶瓷产品分为以下几大类，更详细的种类分别在有关章节中介绍。

### （一）陶器

- 1.粗陶器：如盆、罐、砖、瓦、陶管等。
- 2.精陶器：如日用精陶、美术陶器、釉面砖等。

### （二）炻器

如青瓷、卫生陶瓷、化工陶瓷、低压电瓷、地砖、锦砖等。

### （三）瓷器

1. 细瓷：如日用细瓷（长石瓷、绢云母瓷、骨灰瓷等）、美术瓷、高压电瓷、高频装置瓷等。

2. 特种陶瓷：如氧化物瓷、氮化物瓷、压电陶瓷、磁性瓷、金属陶瓷等。

## 二、我国陶瓷工业发展概况

我国的陶瓷生产有着悠久的历史 and 光辉的成就。尤其是瓷器，它是我国的伟大发明之一。经过历代劳动人民的创造与革新，无论材质、造型或装饰等方面都有很高的工艺与艺术造诣，也表现出我国的独特风格。

远在新石器时代，我国就有了陶器。仰韶文化时期发展为彩陶，这类陶器质粗色灰，外表呈红色，虽然烧制工艺处于原始阶段，但有相当的纹饰水平。随后龙山文化时期，以黑陶为主要产品。用陶车制造，器形端正，打磨光亮。殷朝的白陶系用高岭土制成，洁白细腻，但烧结程度低。根据出土器皿的研究可知，黑陶与白陶的烧成温度约 $950\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 。

到殷、周时代，在实践中发明了釉料，创制了釉陶。从成分上看，釉陶的组成已不在新石器时代陶器的范围之内，烧成温度也提高到 $1200^{\circ}\text{C}$ 。釉陶中部分器皿已具备瓷器的某些特征（如坯体致密度、吸水率、釉面光亮度等）。因此，可以认为釉陶的出现标志着陶器向瓷器开始过渡。但由于原料中铁质较多，淘洗不够精细，烧成温度不够高，所以坯体呈灰白色，没有半透明性，还能吸水。这类器皿习称为原始瓷器。因为当时的釉色主要为青色或青绿色，所以又称为原始青瓷。釉料中以氧化钙为主要熔剂，氧化铁为着色剂。除殷代釉陶外，其他青瓷均在还原焰中烧成。

到了东汉时代，原始瓷器的质量出现飞跃，生产出比较成熟的瓷器。当时馒头窑和龙窑已普遍采用，烧成温度得以提高，器皿的吸水率和显气孔率均降低。施敷石灰釉（ $\text{CaO}$ 含量较高， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 约2%左右），呈青灰色。坯体内已有发育的莫来石晶体和熔蚀的细石英颗粒。但组成中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 较高，所以这时青瓷呈青灰或灰白色。

著名的越窑青瓷和邢窑白瓷是唐代瓷器生产的主流。越窑器物造型秀丽玲珑，釉面晶莹如玉。邢窑白瓷类银似雪，重造型，少纹饰。此外，唐朝陶器的装饰也有其特色。唐三彩系发展了汉代的低温铅釉，用绿（以 $\text{Cu}^{2+}$ 离子着色）、黄褐（以 $\text{Fe}^{3+}$ 离子着色）、蓝（以 $(\text{CoO}_4)^{2-}$ 离子着色）和紫（主要色剂为 $\text{Mn}$ 、而 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 起调色作用）的釉色施在雕塑产品及实用器物上，变化多端，堂皇华丽。宋代是我国瓷器生产蓬勃发展的时期。五大名窑（定窑、汝窑、官窑、哥窑、钧窑）闻名于世，所烧制的高温色釉及碎纹釉产品各具特色。当时福建、江西、河北、山东等地烧制出黝黑的铁系花釉，如兔毫、油滴、玳瑁斑等灿然发亮，十分名贵。此外，宋代还成功烧制了半透明度高的瓷器，如景德镇的白瓷、影青瓷，在吸水率、白度和半透明度上都达到较高的水平。

南宋以后，特别是从明代开始，景德镇为我国瓷业中心。该地所产的瓷器常为人们作为我国传统精细瓷器的代表。它的组成不同于长石质瓷，而属于绢云母质瓷，即以绢云母作熔剂的高岭石-石英-绢云母质瓷坯和石灰石-石英-绢云母质瓷釉的瓷器，釉中仅含少量长石。清代景德镇仍为制瓷中心，发挥了本地区优良传统和吸取了国内各著名窑场的釉色。所产的青花、粉彩、祭红、郎窑红等最受国际人士赞扬。

元、明、清三朝彩瓷发展很快。釉色由单彩发展到三彩、五彩，新的装饰方法相继出现，采用手法丰富多彩。

我国陶瓷的生产对世界文化的发展、技术的交流也有重大影响。根据目前发现的资料

来看,九世纪起中国瓷器已远至非洲东部和阿拉伯地区。南宋时荷兰人至福建泉州贩运瓷器,我国商人也向欧洲出口瓷器。十六世纪前后,欧洲仿制中国瓷器。十八世纪初法国传教士曾将景德镇制瓷情况向法国介绍,对欧洲瓷器生产有很大影响。十二世纪时朝鲜仿制我国越窑、汝窑、磁州窑等产品。十五世纪并能仿制出景德镇青花白瓷。十三世纪和十六世纪日本有人来福建和江西景德镇学习制陶瓷的技术。制瓷技术的交流促进了各国文化的发展。

虽然我国的陶瓷生产有着辉煌的成就,享有昭著的声誉,但封建社会限制了它的发展和提高。生产的精细瓷器都是满足统治阶级腐朽生活的享受。鸦片战争后,反动的统治加上帝国主义的侵略和掠夺,陶瓷工业长期衰落萧条。一些宝贵的生产经验和特种技艺逐渐失传,制瓷工艺一直停留在手工操作状态。到全国解放前,只能生产粗糙的日用陶瓷和少数品种的电瓷和建筑陶瓷。其他陶瓷产品完全处于空白状态。

新中国成立后,陶瓷工业得到恢复与发展。对于历代名瓷进行了研究与总结,恢复了许多名贵色釉(如钧红、乌金、鳝鱼黄、茶叶末等)。各种陶瓷产品的产量与质量大幅度地增加和提高,并且生产了许多新品种。日用陶瓷工业形成了十几个较大的产区。产品各具特色,逐步满足国内外贸易的需要。电瓷方面制造了330千伏高压线路和有关设备用的瓷件。墙、地砖和卫生陶瓷的造型式样和釉面花色上都有创新。一些通讯设备和电子仪表所需要的陶瓷元件均有单位研制和生产。电子陶瓷的瓷料种类和元件的稳定性日益增多和提高。各类陶瓷工厂的机械化与自动化程度大为提高。我国成功地发射人造卫星和试验原子弹,在空间技术方面有很大进展,充分说明在特种陶瓷材料的研制方面的成就是巨大的。

随着现代化建设的需要,陶瓷材料作为无机材料的一个主要组成部分,无论在发扬我国陶瓷生产的优良传统上,或是在探索新型材料和研究基础理论方面,都将取得更大的进展。

### 三、陶瓷工业在现代化建设中的作用

近二十年来,出现了不少新技术,如电子技术、空间技术、激光技术、计算技术、红外技术等。这些技术的应用与推广是在新型材料的发现与生产的基础上才能得到保证。

陶瓷作为结构和功能材料广泛应用于科学技术和工、农业生产领域中。为了提高电压等级和增大输配电容量,要求有高机械强度和介电强度的电瓷,以供线路和电器、电站使用。耐腐蚀、耐磨损、热稳定性高的化工陶瓷是发展各种化学工业不可缺少的一种结构材料。电子技术从晶体管到厚、薄膜电路、大规模集成电路,这些进步和压电、铁电陶瓷、磁性材料、半导体材料及器件的研制成功是分不开的。开发新能源是当前重大的科学技术课题之一。正研究的新能源(如核能发电、磁流体发电、地热发电等)所需的结构材料和导电材料,往往都用陶瓷来承担。许多国家正在研究用氧化物固溶体及碱金属阴离子导体(如 $\beta$ -氧化铝)作高温燃料电池及高能量、高密度蓄电池的固体电解质隔膜。一些宇航技术中的运载工具(如火箭、人造卫星、飞船等)所使用的高温结构材料、烧蚀材料和涂层许多都属于陶瓷的范围。至于日用陶瓷在发展对外贸易、加强文化交流、从而促进四化建设中的作用更是显而易见的。

人们对于陶瓷材料的了解都是从宏观性质(如白度、透明度、吸水率、强度、耐温等)开始。为了提高现有陶瓷的质量和探索新材料,以适应现代化建设的需要,必须深入

到原子、电子一级的层次中去，掌握陶瓷组成、结构与性质的关系，以期能按预定性能改进传统陶瓷和设计新型陶瓷，这是艰巨而重要的任务。

### 主要参考文献

- [1] 景德镇陶瓷研究所,《中国的瓷器》,财经出版社,1963。
- [2] 素木洋一,《建筑用セラミック材料》,技報堂,1973。
- [3] 周仁等,《中国历代名窑陶瓷工艺的初步科学总结》,“考古学报”,1,1960。
- [4] 严东生,《无机新材料研究与材料科学》,“硅酸盐学报”,6[1-2],55(1978)。
- [5] 林祖纘译,《无机材料研究的发展动向》,“新型无机材料”,[3]64(1972)。
- [6] 刘秉诚,《我国陶瓷的起源及其发展》,“瓷器”,[2]40,1978。
- [7] 李家治,《我国瓷器出现时期的研究》,硅酸盐学报,6[3]190(1978)。
- [8] 金永祚,《对于瓷器涵义和范围问题的商榷》,“湖南陶瓷”,[2]50(1978)。
- [9] 刘秉诚,《陶瓷界说的拟议》,“湖南陶瓷”,[2]56(1978)。
- [10] 邓白,《略谈我国古代陶瓷的装饰艺术》,“硅酸盐学报”,6[4]296(1978);7[1]389(1979)。
- [11] 叶喆民,《中国古陶瓷科学浅说》,轻工业出版社,1960。

# 第一篇 陶瓷生产过程

## 第一章 原 料

陶瓷工业中使用的原料品种繁多。从它们的来源来说，一种是天然矿物原料，一种是通过化学方法加工处理的化工原料。本章介绍天然原料主要品种的组成、结构、性能及其在陶瓷工业中的主要用途。化工原料分别在第二、三篇有关章节中介绍。

影响陶瓷产品性能、质量的因素是很多的。归纳起来可以分为两类。一类是与原料质量有关的因素；另一类是属于生产过程有关的因素。前者是影响产品性能的内因，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，要想制造性能合格的产品，必然带来极大的困难，甚至是不可能的。我国幅员广阔，各地出产的天然矿物原料其组成和性质差别颇大。对于化工原料来说，也往往由于制造工厂采用的原料不同，生产方法的差异，使其组成和性质并不一致。这样就要求我们掌握原料的组成和特性，并且根据陶瓷产品的性能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，性能要求严格的产品需采用优质原料；而用品位较低的原料制造一般的产品，做到按质用料，物尽其用。

我们还应注意到，原料质量和生产过程这两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、物理及工艺性质都会影响到生产过程的安排。反过来，生产方法与过程选择恰当，各工序质量控制严格，则质量稍差的原料也可制出合格的产品。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，从生产方法与工艺过程着手，采取措施，以期获得优质、高产、低成本的陶瓷产品。

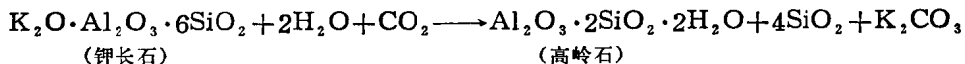
### 第一节 粘土类原料

#### 一、粘土的定义和成因

粘土是多种微细的矿物的混合物，其中主要是含水铝硅酸盐矿物。从外观上来看，粘土有白、灰、黄、黑、红等各种颜色；从硬度来说，有的粘土柔软，可在水中分散开来，有的粘土则呈石块状；从含砂量来说，有的粘土较多，有的很少或者不含砂子。各种粘土情况千差万别，但在一定程度上它们或多或少都有可塑性。这种性质是指把粘土细粉加水调匀后，可以塑造成各种形状，干燥后维持原状不变，并且有一定强度。

粘土主要是由铝硅酸盐类岩石（火成的、变质的、沉积的）如长石、伟晶花岗岩、斑岩、片麻岩等经长期风化而成。例如高岭土是由火成岩和变质岩中的长石和其他铝硅酸盐

矿物，在湿热气候和酸性介质中经风化或热液的作用形成。可用下式概括地表示。



火山熔岩或凝灰岩在碱性环境中蚀变则形成膨润土类粘土。伊利石类粘土是在各种气候条件和不同浓度碱性介质中形成的。

母岩风化后残留在原地所形成的粘土称为一次粘土（也叫原生粘土或残留粘土）。因风化而产生的可溶性盐类溶于水中，被雨水冲走，剩下粘土矿物和石英砂等。这类粘土的杂质较少、颗粒较粗、可塑性较差、烧结温度较高。母岩风化后，受雨水、风力的作用，迁移到其他地点沉积下来，由此而构成的粘土称为二次粘土（或次生粘土、沉积粘土）。由于沉积的粘土颗粒很细，而且在漂流过程中夹带了有机物质和其他杂质，因而可塑性较强，烧结温度较低。

## 二、粘土的组成

### (一) 粘土的化学组成

由于粘土是含水铝硅酸盐的混合物，所以主要化学组成为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和结晶水。随着地质生成条件的不同，同时会含少量的碱金属与碱土金属氧化物以及着色氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ )等。表1-1-1中列出我国主要陶瓷产区常用粘土的化学组成。

粘土的化学组成在一定程度上反映其工艺性质。因此，根据粘土的化学组成可初步判断其质量。如粘土中 $\text{SiO}_2$ 含量高，尤其是含有较多游离石英时，可塑性必然是低的，但收缩会小些。若含有一定数量的 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ ，而且灼烧减量又低，则可推知估计属伊利石类粘土，烧结温度较低。粘土中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量高（如在35%以上）说明难于烧结。粘土中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 的含量会影响烧后产品的颜色。若铁的氧化物小于1%、 $\text{TiO}_2$ 小于0.5%，则烧后坯体仍呈白色。若铁的氧化物达1~2.5%、 $\text{TiO}_2$ 达0.5~1%，则坯体烧后的颜色为浅黄或浅灰，电绝缘性能也差。细分散的铁化合物还会降低粘土的烧结温度，超过一定数量会使坯体煅烧时容易起泡。钙和镁的化合物会降低粘土的耐火度，缩小烧结范围，过量时同样会引起坯泡。含有机物质多、吸水性强的粘土其可塑性一般比较高，干燥后强度较大，但收缩也较大。

## (二) 粘土的矿物组成

在自然界中粘土矿物很少以单矿物出现，经常是数种粘土矿物共生形成的多矿物组合。根据结构与组成的不同，陶瓷工业所用粘土中的主要矿物可分为高岭石类、蒙脱石类及伊利石类三种。粘土中有益的杂质矿物为石英、长石等，有害的杂质矿物为钙和镁的碳酸盐矿物、金红石、铁质矿物等。粘土矿物常集中在2微米以下的颗粒中，而非粘土矿物多聚集在稍粗的颗粒中。

### 1. 主要粘土矿物

### (1) 高岭石类

高岭是江西景德镇附近的一个地名。在那里首先发现适于制造瓷器的粘土。现在国际上都把这类制瓷的粘土称为高岭土。它的主要矿物叫做高岭石。后者的化学通式是： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （重量%为： $\text{Al}_2\text{O}_3$  39.50%、 $\text{SiO}_2$  46.54%、 $\text{H}_2\text{O}$  13.96%）、其晶体构造式是： $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。

高岭石晶体呈白色，外形一般是六方鳞片状、粒状也有杆状的（见图 1-1-1）。二次

我国常用粘土原料的化学组成 表 1-1-1

| 原料名称  | 产 地  | 化 学 组 成          |                                |                                |                  |      |      |                  | 主 要 矿 物 | 资 料 来 源 |                   |                   |
|-------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|---------|---------|-------------------|-------------------|
|       |      | 成                |                                |                                |                  |      |      |                  |         |         |                   |                   |
|       |      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O |         |         | Na <sub>2</sub> O | 灼烧减量              |
| 苏州土   | 江苏苏州 | 47.69            | 37.60                          | 0.31                           | —                | 0.19 | 0.06 |                  | 0.03    | 14.06   | 杆状、片状高岭石          | 砂酸盐 2 卷 2 期1958   |
| 界牌泥   | 湖南衡阳 | 70.34            | 22.00                          | 0.30                           | —                | 0.27 | 0.10 | 0.03             | 0.03    | 7.92    | 杆状高岭石             | 电瓷避雷器№4, 1974     |
| 上店土   | 陕西铜川 | 45.64            | 37.54                          | 0.83                           | 1.66             | 0.46 | 0.56 | 0.11             | 0.02    | 13.81   | 结晶较差的高岭石          | 砂酸盐 1 卷 2 期1958   |
| 星子高岭土 | 江西星子 | 50.14            | 34.07                          | 1.04                           | —                | 0.20 | 0.33 | 1.73             | 0.10    | 11.85   | 高岭石、白云母、石英        | 瓷器№1, 1973        |
| 紫木节土  | 河北唐山 | 46.15            | 32.58                          | 1.32                           | —                | 1.27 | 0.43 | 0.74             | 0.74    | 16.61   | 高岭石               | 电瓷避雷器№6, 1974     |
| 大同土   | 山西大同 | 44.64            | 38.82                          | 0.17                           | 0.46             | 0.48 | 0.20 | 0.44             | 0.20    | 15.83   | 高岭石               | 陶瓷科技资料64001, 1964 |
| 青草岭土  | 广东清远 | 51.68            | 33.15                          | 1.05                           | —                | 0.20 | 0.21 | 1.80             | 0.10    | 11.76   | 高岭石、永云母、石英        | 电瓷避雷器№4, 1975     |
| 叙永土   | 四川叙永 | 44.56            | 38.80                          | 0.30                           | —                | 0.82 | 0.20 | 0.11             | 0.13    | 15.49   | 叙永石(多水高岭石)        | 电瓷避雷器№4,1975      |
| 黑山膨润土 | 辽宁黑山 | 67.50            | 14.05                          | 1.90                           | —                | 4.36 | 4.21 | 0.43             | 0.57    | 7.23    | 蒙脱石、石英            | 河北陶瓷№4,1975       |
| 祖堂山粘土 | 江苏南京 | 54.86            | 27.00                          | 2.00                           | —                | 1.60 | 1.70 | 4.04             | 0.10    | 8.82    | 蒙脱石、永云母           | 电瓷避雷器№6, 1974     |
| 易县膨润土 | 河北易县 | 70.06            | 14.54                          | 0.16                           | —                | 2.36 | 3.75 | 0.14             | 0.23    | 7.76    | 蒙脱石、石英            | 河北陶瓷№4, 1975      |
| 青田蜡石  | 浙江青田 | 65.63            | 29.01                          | 0.21                           | 0.20             | 0.03 | 0.07 | 0.04             | 0.11    | 5.13    | 叶蜡石               | 砂酸盐 2 卷 4 期 1958  |
| 长太蜡石  | 福建长太 | 64.67            | 28.82                          | 0.14                           | 0.26             | 0.20 | 0.02 | 0.17             | 0.20    | 5.27    | 叶蜡石               | 建材院资料 1979        |
| 南港瓷石  | 江西浮梁 | 71.87            | 18.26                          | 0.46                           | —                | 1.39 | 0.35 | 3.26             | 0.49    | 3.89    | 石英、绢云母、高岭石        | 瓷器№1, 1973        |
| 三宝蓬瓷石 | 江西浮梁 | 76.54            | 15.57                          | 0.47                           | —                | 0.63 | 0.38 | 2.05             | 4.48    | 1.66    | 石英、长石、绢云母         | 瓷器№1, 1973        |
| 柳家湾瓷石 | 江 西  | 73.83            | 15.96                          | 0.56                           | —                | 0.96 | 0.65 | 2.59             | 0.58    | 5.04    | 石英、永云母、高岭石        | 景德镇陶瓷№1, 1974     |
| 章村土   | 河北邢台 | 58.30            | 27.00                          | 0.29                           | 0.71             | 2.08 | 0.67 | 4.50             | 3.82    | 2.66    | 伊利石、钙钠长石          | 陶瓷科技资料63001, 1963 |
| 飞天燕原矿 | 广东潮安 | 76.03            | 14.82                          | 0.80                           | —                | 0.10 | 1.02 | 2.82             | 0.37    | 3.19    | 石英、高岭石、长石、永云母     | 广东粘土原料试验报告 1977   |
| 浸潭瓷泥  | 广东清远 | 47.96            | 35.27                          | 0.52                           | —                | 1.05 | 0.42 | 5.48             | 0.51    | 9.06    | 高岭石、石英            | 广东粘土原料试验报告 1977   |

高岭土中粒子形状不规则，边缘折断，尺寸也小。高岭石颗粒平均大小为0.3~3微米。比重为2.41~2.63。折射率  $N_p=1.567\sim1.566$ ； $N_g=1.561\sim1.560$ 。它的可塑性低，吸附能力小，遇水不会膨胀。加热至400~600°C间会排出结晶水。



图 1-1-1 苏州阳西高岭石的电子显微镜图片

高岭石结晶属于双层结构。它由许多平行的晶层组成。每一晶层系由一层硅氧四面体和一层铝氧八面体通过共用的氧原子联系在一起（它的结构图可参阅《陶瓷物理化学》教材）。相邻两晶层通过八面体的OH键和另一晶层四面体的氧以氢键相联系。它们之间的结合力较弱。

高岭石晶格内部离子是很少置换的。在晶格破裂时，最外层边缘上有断键、电荷出现不平衡，才吸附其他阳离子，重新建立平衡。高岭石结构外表面的OH<sup>-</sup>中的H<sup>+</sup>可以被K<sup>+</sup>或Na<sup>+</sup>所取代。

我国高岭土资源丰富。江苏苏州阳西产的苏州土、陕西的上店土、山西的大同土、湖南的界牌土、江西的星子土等都是高岭石为主要矿物的高岭土。我国陶瓷研究工作者对它们组成和性质作过全面的研究。结果表明，苏州阳西土是由片状和杆状两种结构的高岭石混合组成。上店土的主要矿物是结晶性较差的高岭石类矿物，并含有一定量的高铝矿物（非晶质水铝英石或胶体氢氧化铝）。大同土为硬质粘土岩，高岭石含量在90%以上，还有少量长石和石英等。界牌土属于杆状结构的高岭石和石英的混合矿物，高岭石约占60~65%。星子土的高岭石含量根据计算为67%，还有11%左右的石英和17%的水云母。

和高岭石结构相同的矿物有一种叫叙永石（又称多水高岭石、埃洛石）。我国四川叙永县盛产以这种矿物为主的粘土。这种矿物是在高岭石的晶层之间充填着多余的水分子。这种水叫做层间水，它的数量不固定，位置也不是严格固定的。叙永石的化学通式为  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$  ( $n=4\sim6$ )。由于层间水存在，叙永石的晶格在c轴方向厚度增大。它的晶层排列不如高岭石规则，沿a轴与b轴方向有些错开。层间水能抵消大部分氢键结合力，使得叙永石晶层有一定的自由活动能力，且易吸附水化离子与有机物，改善可塑性。

叙永石的外形和高岭石有所不同。高岭石多呈鳞片状，而叙永石往往由微细的空管或

卷曲的片状晶体组成。在电子显微镜下可看到尺寸为  $0.02 \sim 0.5 \times 0.1 \sim 1.0$  微米的管状颗粒，也有呈棱柱状的（见图 1-1-2）。它的比重为  $2.0 \sim 2.2$ 。折射率  $N_o = 1.550$ ， $N_p = 1.507$ 。叙永石的可塑性和结合性比高岭石强些，干燥收缩较大，特别是在较低温度下（ $110 \sim 200^\circ\text{C}$  间）会大量脱水，易引起开裂。



图 1-1-2 四川叙永叙永石的电子显微镜图片

## （2）蒙脱石（微晶高岭石）类

蒙脱石是另一种常见的粘土矿物。以蒙脱石为主要矿物的粘土叫做膨润土。不考虑晶格中的  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  被其他离子置换时，蒙脱石的理论化学通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n$  通常大于 2）。它的晶体构造式是： $\text{Al}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

蒙脱石呈不规则细粒状或鳞片状，颗粒较小，一般  $< 0.5$  微米，结晶程度差，晶体轮廓不清（见图 1-1-3）。颜色为白色或淡黄色。比重为  $2.0 \sim 2.5$ 。折射率  $N_o = 1.527 - 1.510$ ， $N_p = 1.492 - 1.503$ 。它有很强的吸水性，吸水后体积膨胀（这是膨润土名称的由来）。它是三层结构硅酸盐矿物。每个晶层的两端都是硅氧四面体层，中间夹着一个铝氧八面体层。晶层之间氧层与氧层的联系力很小。所以水或其他极性分子容易进入晶层中间，引起沿  $c$  轴方向膨胀。此外，蒙脱石容易碎裂，颗粒微细，可塑性强，干燥后强度大，但干燥收缩也大。

蒙脱石中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量较低，又吸附了其他阳离子，杂质较多，因此烧结温度较低，烧后色泽较差。坯料中膨润土的用量不宜太多，一般在 5% 左右。

蒙脱石的离子交换力很强。晶格中四面体层的  $\text{Si}^{4+}$  小部分被  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{P}^{5+}$  置换，八面体层中的  $\text{Al}^{3+}$  常被  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  等置换。这样使得晶格中电价不平衡，促使晶层之间吸附阳离子，如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  等。由于吸附离子，晶层之间的距离增加，更易吸收水分而膨胀。这些离子被置换时，又增强蒙脱石的阳离子交换能力。

吸附钠离子的蒙脱石称为钠蒙脱石。吸附钙离子的蒙脱石称为钙蒙脱石。钠蒙脱石分散性强，在水中能形成稳定的悬浮液。浙江临安的钠蒙脱石在电子显微镜下为分散性很

强、横向延续很大、勉强可辨认的薄片。随着悬浮液浓度降低，薄片在电镜下形成模糊的雾状背景（见图 1-1-3）。钙蒙脱石分散性差，在水中不易形成稳定的悬浮液，矿物颗粒多凝聚成集合体。河北宣化的钙蒙脱石在电子显微镜下多呈现为大小不同、厚度不等的团块状或絮状集合体，轮廓较清楚，还分布一些小而薄的碎片（见图 1-1-4）。



图 1-1-3 浙江临安钠蒙脱石的电子显微镜图片

蒙脱石矿物的产地在我国分布很广。辽宁黑山膨润土、江苏祖堂山泥、浙江宁海粘土都是以蒙脱石为主要矿物的粘土。我国出产的膨润土多以钙蒙脱石为主要矿物。

由另外一种粘土矿物叶蜡石所构成的蜡石原料也是陶瓷工业所常用的。叶蜡石的化学通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，其理论化学组成为： $\text{Al}_2\text{O}_3 28.30\%$ 、 $\text{SiO}_2 66.70\%$ 、 $\text{H}_2\text{O} 5.00\%$ 。它的晶体结构式为： $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。从结构上来说，叶蜡石和蒙脱石相似，

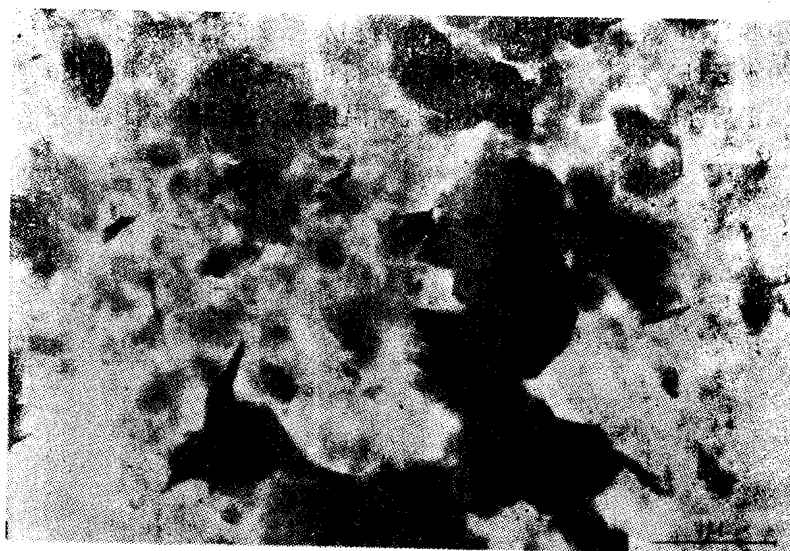


图 1-1-4 河北宣化钙蒙脱石的电子显微镜图片

它也具有由两层硅氧四面体和一层铝氧八面体组成的三层结构。叶蜡石各晶层之间由范德华力连结，结合很弱，容易滑动解理。所以硬度低、易裂成挠性薄片和有滑腻感。但叶蜡石晶格四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  和八面体中的  $\text{Al}^{3+}$  并未被置换，它不易吸收水分和吸附阳离子。蜡石原料含较少的结晶水，而且加热至  $500\sim 800^{\circ}\text{C}$  之间脱水缓慢总收缩不大，所以宜用于配制快速烧成的陶瓷坯料。

浙江青田蜡石是一种较纯的叶蜡石质原料。在电子显微镜下它由扁平状的不规则颗粒组成，夹杂着六角形晶体，可能为混入的高岭石晶体；大颗粒中间夹杂少量无定形微细粒子和胶态物质（见图 1-1-5）。此外，福建寿山、浙江上虞、昌化等地均以产隐晶质致密块状蜡石出名。



图 1-1-5 浙江青田蜡石的电子显微镜图片

### （3）伊利石类

伊利石是常见的一种水云母类矿物。它的晶体构造式为： $\text{K}_{2-x}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_x(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。从组成上来说，和高岭石比较，伊利石含  $\text{K}_2\text{O}$  较多，而含水较少；和白云母比较，伊利石含  $\text{K}_2\text{O}$  较少，而含水较多。例如典型的伊利石含 6.3% 的  $\text{K}_2\text{O}$  和 7.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ，而白云母含 10~11.5%  $\text{K}_2\text{O}$  和 4.2% 的  $\text{H}_2\text{O}$ 。即伊利石的化学组成介于高岭石与白云母之间。从结构上来说，伊利石和蒙脱石相似，但四面体中  $\text{Al}^{3+}$  比蒙脱石多，晶层间阳离子通常为  $\text{K}^+$ ，也有部分被  $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$  取代。 $\text{K}^+$  的离子半径大小正好嵌入层间，晶格结合牢固，不致发生膨胀。伊利石的层间键比水云母弱比蒙脱石强。

伊利石在电子显微镜照片上一般呈带有尖角的片状。由于成因和产状不同，也有呈边界圆滑的片状及板条状。河北邢台产的伊利石就有少量结晶很差的板条状晶体。景德镇的南港瓷石、三宝蓬瓷石及安徽祁门瓷石都含有大量石英和绢云母。绢云母是在热液或变质