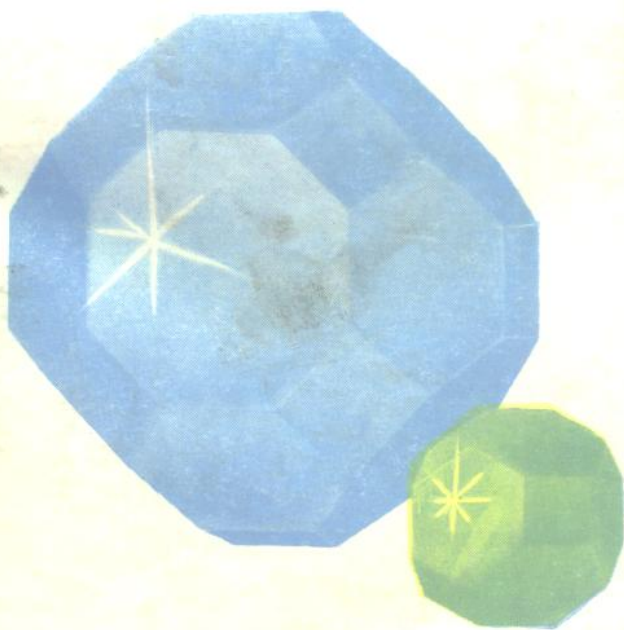


新型无机硅化合物 (基础与应用)



〔目〕 宇田川重和 柳田博明 须藤仪一 编著

钱 钧 安时天 张 中译 金宗哲 何欧里 校 中国建筑工业出版社

15.11.13
180

新型无机硅化合物

(基础与应用)

[日]宇田川重和・柳田博明・须藤仪一编著

钱 钧 安时天 张 中 译
金宗哲 何欧里 校

中国建筑工业出版社

本书由日本窑业界知名的专家集体撰写而成，内容新颖，专业面广，基础理论与实际应用兼顾，是一本新的硅及硅化合物的科技专著。

本书1~4章中详尽论述了硅化合物的基础理论，提出了许多新的理论及观点；在最后两章中论述了单晶、纤维与晶须、薄膜等的制造工艺以及陶瓷的成形和加工工艺；介绍了结构和功能用新型无机硅化合物材料，对主要的传统硅酸盐材料也作了概述。

本书可供建材、化工、电子、冶金、生物工程等部门从事无机材料生产、科研及设计工作的科技人员阅读，也可供大学无机非金属材料专业教学参考之用。

フアイソケミカルズとしての

無機ケイ素化合物

宇田川重和・柳田博明・須藤儀一编著

講談社サイエンティフィク 1982年

* * *

新型无机硅化合物

(基础与应用)

钱钧 安时天 张中 译

金宗哲 何欧里 校

*

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: 850×1168毫米1/32印张: 11⁷/₈字数: 318千字

1989年12月第一版 1989年12月第一次印刷

印数: 1—925册 定价: 10.80元

ISBN7—112—00394—6/TU·281

(5533)

执笔人名单

{*为编者,〔〕内是承担章节,()内是1982年9月编者所在单位}

- 1.阿部 弘 (旭硝子株式会社研究开发部)[4.1, 4.2]
- 2.荒井 弘通(九州大学大学院综合理工学研究科)[6.3]
- 3.井川 博行 (东京工业大学工学部无机材料工学科)[6.4]
- 4.井関 孝善 (东京工业大学原子反应堆工学研究所)[6.12]
- 5.猪股 吉三 (科学技术所无机材质研究所)[2.4, 2.5, 3.5]
- 6.今中 治 (金泽大学工学部精密工学科)[5.7]
- 7.*宇田川重和 (东京工业大学工学部无机材料工学科) [2.1, 2.2, 2.3, 2.7, 3.2, 6.4]
- 8.浦部 和顺 东京工业大学工学部无机材料工学科)[2.1, 2.2, 2.3, 2.7, 3.2]
- 9.音马 峻 (ニチアス 株式会社东京支社)[5.4, 6.6]
- 10.加藤 昭夫 (九州大学工学部应用化学科)[5.1, 5.5]
- 11.加藤 一男 (东京医科齿科大学医用器材研究所)[6.7]
- 12.加纳 刚 (株式会社日立制作所中央研究所)[6.10.1]
- 13.桑原 诚 (九州工业大学工学部自然科学科)[4.3, 4.4]
- 14.儿岛 弘直 (山梨大学工学部无机合成研究设施)[3.1, 5.6]
- 15.米屋 胜利 (东京芝浦电气株式会社综合研究所)[6.1]
- 16.作花 济夫 (三重大学工学部工业化学科)[6.9]
- 17.佐佐 正 (石川岛播磨重工业株式会社技术研究所)[3.3, 3.4]
- 18.清水 纪夫 (千叶工业大学工学部工业化学科)[5.4]
- 19.素木 洋一 (东京工业大学名誉教授)[5.2]
- 20.管沼 庸雄 (株式会社日立制作所中央研究所)[6.10.2]
- 21.*须藤 儀一 (秩文水泥株式会社中央研究所)[1.2, 4.5, 6.5]
- 22.滝 貞男 (山梨大学工学部无机合成研究设施)[6.11]
- 23.平野真一 (名古屋大学工学部人工结晶研究设施)[3.6]
- 24.福浦雄飛 (日本特殊陶业株式会社)[6.2]
- 25.牧岛 亮男 (科学技术所无机材质研究所)[2.6, 6.8]
- 26.*柳田博明 (东京工业大学工学部工业化学科)[1.1]
- 27.山本 登 (日本绝缘子株式会社)[5.3]

序 言

材料开发已成为现代技术的基础。从物质的角度来看，材料开发究竟在哪些方面展开的？硅和硅化合物之多，已达到令人吃惊的程度。集成电路的发展支撑着信息社会，所用材料是高纯度的并能形成精密晶格的金属硅。光导纤维能传输大容量的信息，所用材料同样是杂质含量小于ppb的超纯二氧化硅。此外，有希望代替金属的耐热高强材料还是碳化硅和氮化硅。显然，现代技术和未来技术的发展离不开硅和硅化合物的利用。

从另一方面看，黑曜石是在人类文明萌芽期就已经使用的材料，它是硅酸盐。烧制土器、陶器、瓷器的原料是硅石、粘土和长石，它们也都是硅酸盐。水泥同样也是硅酸盐。硅酸盐可以以其促进人类文明持续发展的业绩而自豪。

无论怎么说，硅是地球上最丰富的资源。原则上只要考虑它的利用，而不用担心资源的限制。在通用技术的基础上出现硅和硅化合物是十分自然的，而且必须促进其发展。

从上述事实就不难理解硅和硅化合物的重要性。但是，材料科学的真正发展必须有资源、结构、性能和工艺等多方面的知识依据。本书正是为了满足这种需要而编写的。条目内容是在编委会上经执笔人的多次协商而慎重选定的。当前正处于陶瓷热时期，许多执笔人都极其繁忙，但是他们都按照编者的意图积极撰稿，对此深表感谢。

最后应该提出的是，山田よし江等讲谈社科学部的各位先生，从本书的计划阶段开始就为推动本书的编写出版给予热情的协助，对此谨致谢忱。

宇田川重加

柳田 博明

须藤 仪一

1982年10月

目 录

一、绪论	1
1.1 精细化学和无机硅化合物	1
1.2 无机硅化合物的资源	6
二、硅化合物的晶体化学	13
2.1 硅化合物的化学	13
2.2 硅的晶体化学	18
2.3 硅酸盐的晶体化学	22
2.4 碳化硅的晶体化学	65
2.5 氮化硅的晶体化学	73
2.6 非晶态硅化合物的晶体化学	83
2.7 其他硅化合物	96
三、硅化合物的反应	99
3.1 晶核的形成和晶体的生长	99
3.2 相变	109
3.3 固相反应	120
3.4 烧结	129
3.5 气相反应	147
3.6 水热反应	152
四、硅化合物的物理性能	160
4.1 热学性能	160
4.2 力学性能	171
4.3 电气性能	185
4.4 光学性能	195
4.5 化学性能	205
五、硅化合物的工艺	214
5.1 硅化合物的精制法	214
5.2 成形方法	219

5.3	多孔体的制造	232
5.4	纤维, 晶须的制造方法	239
5.5	薄膜的制作方法	244
5.6	硅化物单晶的培育	251
5.7	加工技术	255
六、	硅化合物材料	266
6.1	耐热高强度材料	266
6.2	电子、电器材料	278
6.3	催化剂及吸附剂	285
6.4	低热膨胀材料	304
6.5	水硬性材料	315
6.6	纤维材料	330
6.7	生物体材料	335
6.8	固定化酶载体	345
6.9	新型玻璃	347
6.10	光学材料	354
6.11	人造宝石	363
6.12	能源材料	367

一、 绪 论

1.1 精细化学和无机硅化合物

从某种意义上说,人类的文明是由无机硅化合物开始的。在被称为旧石器时代或前土器时代的几十万年前,人类就将黑曜石加工成石斧和箭头。黑曜石是天然的硅酸盐玻璃。它质地坚硬、断石锋利、难于风化,能有效地加工成工具。但是要将它加工成大型或形状复杂的器具却很困难。后来出现了以粘土为主要成分的土器。粘土是具有层状结构的铝硅酸盐,成型加工性能好。土器可以用来烹调,但强度低,又漏水。继而人类发明了窑,提高了土器的烧成温度,增加了强度,由此得到的器具就是陶器。然后又发明了釉,也不再漏水了。釉似乎和玻璃的发明有着密切的关系。玻璃和用作石器的黑曜石一样,都是硅酸盐。人类通过热处理,将黑曜石变成容易加工成形的成分以制作石器。另外,在公元前5000年左右,人类就发明了由石膏或石灰构成的无机胶凝材料。早期的胶凝材料加水凝固后,耐水性差。为了提高耐水性,渗入了火山灰,制成灰浆。据说这一发现是在公元前1000年左右。渗入硅酸盐组分后,达到了提高耐水性的目的。

不久,人类发明了称之为高级的材料的铁,作为加工工具代替了石器。至于容器则由土器—陶器系列向更美丽、更精致、更轻便的高级瓷器发展。精致的高级陶瓷最初称之为细陶瓷。由于将胶凝材料(水泥)作成钙的硅酸盐,提高了质量的可靠性。为了使玻璃也成为工业产品,必须探索最合适的化学组成、改善成形方法。目前最常用的玻璃成分,是向二氧化硅中加入纯碱和石灰石而制成的钠—钙—硅玻璃。

陶瓷有三大要素。第一是基础骨架组分,它是陶瓷的基体。从化学成分来看是无水二氧化硅。但是仅仅用无水二氧化硅是无法成形的,即使成了形,也无法进窑烧结。因而必须有第二、第三组分。第二是成形助剂,其特性是和水混练后产生可塑性,

干燥后有相应的强度等，粘土是最合适的成形助剂。第三是烧结助剂，它在烧成时变成熔体，浸润到基础骨架成分无水二氧化硅的颗粒之间，冷却时在颗粒空隙间形成玻璃相，可以制成致密的、有足够强度的陶瓷制品。通常把玻璃、水泥、陶瓷称为传统的窑业（Conventional Ceramics）。传统窑业均以硅酸盐物质为原料，所以也有人称作硅酸盐工业。

陶瓷回复到维持石器加工工具的功能是从新型陶瓷开始的。将陶瓷定义为无机非金属固体材料时，其材质并不局限于硅酸盐，其功能并不像传统陶瓷那样，仅局限于结构或绝缘特性⁽¹⁾。在新型陶瓷中，氧化铝（ Al_2O_3 ）的硬度很大，利用这一特点，制成了氧化铝烧结体切削工具，并于1960年左右投入实际应用⁽²⁾。和1900年左右使用的钢切削工具相比，切削能力提高了约20倍⁽³⁾。在这个时期，由于使用了长石等作烧结助剂，氧化铝本来所具有的优良性能，如绝缘性、耐热性、耐腐蚀性和导热性不能充分发挥。

添加烧结助剂后，尽管可以确保成形性能，但也牺牲了潜在的优良特性。对材料来说，保证成形性能和提高材性是两个互相矛盾的方面。所谓材料技术似乎可以看成是为了解决这种矛盾的技术。氧化铝可采用如下技术解决这一矛盾，即用有机材料作成成形助剂，对高纯度的微细颗粒进行精密成形，并精心控制烧成工艺。目前已用于集成电路基板、钠光灯的灯管等，成为被称作精细陶瓷的高功能陶瓷的重要支柱。新型陶瓷是通过功能多样化、材质种类多样化而得到发展的。既保证制品形状、又不牺牲并保持材质所具有的优良特性的陶瓷称作精细陶瓷。这一术语把过去所用的高级、精致、美丽之类的概念转变成高功能、精密、均质等概念。现将精细陶瓷的功能和材质的种类汇集于表1.1。可以用于精细陶瓷的原料必须是具有高纯度、微细颗粒、均匀或调整过粒度分布的材料。这就是所谓精细化学材料。

新型陶瓷是按照脱硅酸盐这个专业用语的含意来开发研究的，这次我们来进一步深刻了解一下精细陶瓷的真正含意。硅酸盐也好，无机硅化合物也好，凡是能保持物质本来的优良功能的

新型和精细陶瓷的功能、材料和用途*

表1.1

	功 能	材质和状态	应用元件	应用装置
A 电 子 电 磁 功 能	A-1 高绝缘性	Al_2O_3 (高纯度致密烧结体、薄片状单晶)	集成电路基板	集成电路
		SiC (高纯度致密烧结体)	散热性绝缘基板	集成电路
		C (高纯度单晶)	散热性绝缘基板	集成电路
	A-2 介电性	BaTiO_3 (高纯度致密烧结体)	大容量电容器	电子电路
		$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SnO}_2$ (高纯度致密烧结体)	大容量电容器	电子电路
	A-3 压电性	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (极化处理致密烧结体)	振荡器、点火元件、电波滤波器、压电转换元件	超声波元件、电子电路
		ZnO (定向性薄膜)	表面弹性及延迟元件	电子电路
		SiO_2 (单晶薄片)	振荡器	钟表
	A-4 热电性	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (极化处理致密烧结体)	红外线检波器	
	A-5 强介电性	$(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + (x)\text{La}_2\text{O}_3$ (致密透光性烧结体)	图象记忆元件、电气光学偏光元件	
	A-6 软磁性	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (致密烧结体, 控制粒度)	记忆、运算元件, 磁芯	电子计算机、转换元件
	A-7 硬磁性	$\text{r-Fe}_2\text{O}_3$ (针状粉末)	磁带	磁带录音机
		$\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (致密烧结体、定向性)	磁铁	电视显象管
	A-8 半导体	$\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (粉体分散在橡胶中)	可挠性磁铁	气密性门窗(冷库)
		$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ (烧结体)	电阻发热体, 电极	高温电炉、磁流体
		SiC (烧结体)		(MHD)发电通道材料
		SnO_2 (多孔烧结体, Pt活化)	气体敏感元件	气体漏气警报器
		过渡金属气化物 (致密烧结体)	热敏电阻	温度控制器
		$\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ (结构控制烧结体)	电压稳定元件 (非线性电阻)	避雷元件、过流保护电路
		半导性 BaTiO_3 (结构控制烧结体)	自控系统电阻发热体	电子瓶, 座垫式干燥器
	A-9 离子导电性	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (致密烧结体)	Na-S 电池	电力主矫正器

续表

	功 能	材质和状态	应用元件	应用装置
A 电子能 电磁	A-9 离子导电性	稳定化 ZrO_2 (致密烧结合体)	氧气传感器	高炉控制、汽车发动机空气/燃料比控制器
	A-10 电子发射性	LaB ₆	电子枪用热阴极	热电子装置
B 硬度、 硬质功能	B-1 研磨磨削 切削、切断	$Al_2O_3 \cdot B_4C$ 金 刚 石 (粉体)	研磨材料	汽车发动机
		$Al_2O_3 \cdot B_4C$ 金 刚 石 (树脂胶结)	磨石	
		$Al_2O_3 \cdot B_4C$ 金 刚 石 (金属胶结)	切削工具	
		TiN, TiC, B_4C , Al_2O_3 (致密烧结合体)	切削工具	
	B-2 强度功能	ZrO_2 , Al_2O_3 (致密烧结合体) Si_3N_4 , SiC (致密烧结合体)	菜刀、剪刀 涡轮机叶片	
C 光 学 功 能	C-1 萤光性	$Y_2O_3 \cdot S \cdot En$ (粉体) $ThO_2 \cdot Nd$ (透光性烧结合体)	萤光体 高亮度激光	彩色显象管
	C-2 透光性	Al_2O_3 (透光性致密烧结合体) SnO_2 (涂敷膜)	耐热耐蚀透光性 半导体性, 透可见光	高压钠灯管 防雾玻璃
	C-3 偏光性	PLZT (参见A-5)	光快门	节能型窗玻璃 通讯光缆胃镜
	C-4 波数倍增性	$Ba_2NaNb_5O_{16}$ (BNN)	红外线检波器	
	C-5 红外反射性	$SnO_2 \cdot TiO_2$ (涂敷膜) 铁氧体 (涂敷膜)	透可见光, 反射红外线	
	C-6 导光性	SiO_2 (高纯度纤维) $SiO_2 - GeO_2$ (控制折射率分布纤维)	光学纤维	
D 热 功 能	D-1 耐热性	ThO_2 (致密烧结合体)	耐热结构材料	高温炉
	D-2 绝热性	$K_2O \cdot nTiO_2$ (纤维) $CaO \cdot n SiO_2$ (多孔性体)	耐热绝热体 轻质绝热体	节能型炉 不燃性墙体
	D-3 导热性	SiC (高纯度致密烧结合体)	绝缘基板	集成电路
	(参见A-1)	C (高纯度单晶)	绝缘基板	集成电路

续表

	功 能	材质和状态	应用元件	应用装置
E 生 物 、 化 学 功 能	E-1 人工骨 (代替骨材)	Al_2O_3 , $Ca_3(F, Cl)P_2O_{11}$ (高纯度烧结体)	人工骨, 人工牙齿	生体陶瓷
	E-2 载体性	SiO_2 (控制孔径多孔体)	固定化酶载体	向生体陶瓷发展
		Al_2O_3 , TiO_2 (多孔体)	催化载体	控制化学反应
	E-3 催化性	$K_2O \cdot nAl_2O_3$ (多孔性烧结体)	水煤气反应催化剂	开发耐热催化剂

- 柳田博明「フラインヤテミツケスの開発による80年代日本化学工業の展開」化学工業 1980年1月发表, 作了部分修正。

精密陶瓷, 就算达到了目的。因此没有必要考虑是哪一种硅的化合物。本来硅的资源极其丰富, 随着半导体器件的发展, 制取高纯硅的技术也在不断发展。

从精密陶瓷的观点来看, 无机硅化合物有作为重要支柱的光通讯用纤维和作耐热高强材料用的氮化硅和碳化硅等。碳化硅作为工具材料或电子材料也具有优良的特性, 关于这些材料, 本书将在有关部分作详细说明, 这里仅阐述一些重要概念。为了减少光通讯纤维的光吸收, 要尽可能提高材料的纯度。就是说既要采用高纯原料, 又要在制造过程中防止混进杂质。此外还要将纤维的断面做成圆形或经过精心设计, 做成椭圆形。因此可以说光通讯纤维的制造过程就是精细化学。关于耐热高强高温结构材料的氮化硅, 为了保持原有的耐热、强度特性, 应该尽可能不使用烧结助剂进行烧结。为此必须开发制作高纯度微细原料、表面不产生氧化物的处理方法, 精密地控制烧结条件。由于制品通常是从最薄弱的环节开始破坏, 形状复杂的大型制品, 也必须是均匀致密的烧结体。碳化硅有各种颜色, 很早就利用它的硬度特性制作磨料、磨石等。碳化硅作为耐火材料可以用作匣钵, 作为耐热半导体可以用作电阻加热元件。然而引人注目的是高纯碳化硅。由于它具有导热性和绝缘性, 作为集成电路材料比 Al_2O_3 更

好，可以预料这种材料即将成为下一代集成电路的基板材料。高纯致密碳化硅材料也可以作为很好的耐热、高强材料。碳化硅可以满足电子材料技术和机械材料技术的要求。陶瓷以精细化学技术为背景，又一次回到无机硅化合物方面来。

参 考 文 献

- 1) 柳田博明, 科学と実験, 11, 8-13 (1980).
- 2) 柳田博明, 機能性材料, 創刊号 (1981).
- 3) 柳田博明編, セラミックスの科学, 技報堂出版 (1981).

1.2 无机硅化合物的资源

1.2.1 硅化合物的地球化学

我们居住的地球是一个直径约 6,380 公里的椭圆形球体，但地球内部的物质分布却不一致。地球的平均比重是 5.5，而地表岩石的比重仅是 2.6~3.0 左右。地球的内部结构可以分成内核、地核、地幔和地壳四层。地壳是相当于地球表层 30~40 公里的部分，其总重量的 95% 以上是火成岩。火成岩又可以分成在地表凝固的火成岩、在较深的地下缓慢凝固的深成岩及位于它们之间的半深成岩三大类。火成岩几乎全部由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 H_2O 、 P_2O_5 、 MnO 等 12 种化合物组成。然而构成这些火成岩的造岩矿物却极少，主要的矿物仅有石英、长石、橄榄石、辉石、角闪石、云母及准长石等七种，此外还有锆英石 (ZrSiO_4)、磁铁矿 (Fe_3O_4)、钛铁矿 [$(\text{Fe} \cdot \text{Ti})_2\text{O}_3$] 或磷灰石 [$\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl})(\text{PO}_4)_3$] 等十几种矿物，但藏量都很少。表 1.2 列出主要造岩矿物的性质，可以看出全部都是硅化合物。表 1.3 列出各种火成岩的平均化学组成⁽¹⁾，由此可以认为随着岩浆向玄武岩、辉长岩、花岗岩的方向演变， SiO_2 的含量在增加。日本国的火成岩中 SiO_2 的含量分布在 30~80% 的范围内。

在地表附近的岩石中除了火成岩外，还存在沉积岩和变质岩。

主要造岩矿物的性质

表1.2

矿物	化 学 成 分	晶 系	硬 度	颜 色
石英	SiO_2	六 方	7	无 色
正长石	KAlSi_3O_8	单 斜	6	无 色
斜长石	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 的固溶体	三 斜	6~6.5	无 色
白云母	近似组成 $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})$	单 斜	2~3	无 色
黑云母	近似组成 $\text{K}(\text{Mg}\cdot\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	单 斜	2~3	褐色、黑色
角闪石	含 Ca、Mg、Fe、Al 等的硅酸盐	单斜、斜方	5~6	黑色、绿色
辉 石	含 Ca、Mg、Fe、Al 等的硅酸盐	单斜、斜方	5~6	黑色、绿色
橄榄石	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Fe}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 的固溶体	斜 方	6.5~7.0	绿褐色

主要火成岩的平均化学组成(%)

〔無機化学ハンドブック 編集委員会編, 無機化学 ハンドブック,

P436(1981)〕

表1.3

成 分	花 岗 岩	闪长(绿)岩	辉 长 岩	流 纹 岩	安 山 岩	玄 武 岩
SiO_2	70.18	56.77	48.24	72.80	59.59	49.06
Al_2O_3	14.47	16.67	17.88	13.40	17.31	15.70
Fe_2O_3	1.57	3.16	3.16	1.45	3.33	5.38
FeO	1.78	4.40	5.95	0.88	3.13	6.37
MgO	0.88	4.17	7.51	0.38	2.75	6.17
CaO	1.99	6.74	10.99	1.20	5.80	8.95
Na_2O	3.48	3.39	2.55	3.38	3.58	3.11
K_2O	4.11	2.12	0.89	4.46	2.04	1.52
H_2O	0.84	1.36	1.45	1.47	1.26	1.62
TiO_2	0.39	0.84	0.97	0.33	0.77	1.36
P_2O_5	0.19	0.25	0.23	0.08	0.26	0.45
MnO	0.12	0.13	0.13	0.08	0.18	0.31

沉积岩是原有的岩石。经广义的风化作用而形成的岩石, 其中包含原有矿物的化学分解或再结合形成的次生矿物。这些次生矿物

到深度约16公里的岩石圈的化学组成

表1.4

元素名称	重量百分率 (%)	元素名称	重量百分率 (%)
氧 (O_2)	49.5	钾 (K)	2.4
硅 (Si)	25.8	镁 (Mg)	1.9
铝 (Al)	7.6	氢 (H_2)	0.9
铁 (Fe)	4.7	钛 (Ti)	0.5
钙 (Ca)	3.4	其 他	0.7
钠 (Na)	2.6	合 计	100.0

通常是微细的,在低温是稳定的矿物,例如有绿泥石、高岭土矿物、绢云母等,它们全都是硅化合物。变质岩是以火成岩和沉积岩为原岩,受地下高温、高压条件或热水等地质学上的变质作用形成的岩石。例如,有由粘板岩变质成的硬质岩石角页岩(hornfels),由石灰岩变质成的大理石等。在石灰岩和火成岩的接触变质作用中, SiO_2 组分发生迁移,形成硅灰石($CaSiO_3$)、透辉石($CaMgSi_2O_6$)、石榴石 $[Ca_3Al_2(SiO_4)_2]$ 等。包含在动力变质岩中的矿物,因初始矿物种类和压力而异,有石英、钠长石、云母类、绿泥石、角闪石、绿帘石(含Ca、Al、Fe的含水硅酸盐)、滑石 $[Mg_3Si_2O_5(OH)_2]$ 等。这些矿物中也广泛分布着硅化合物。

如上所述,在由火成岩、沉积岩、变质岩构成的地壳中,硅化合物占有十分重要的地位。硅的分布极广,储藏量也很大。表1.4是表示从地表到深度16公里左右的岩石圈化学组成的所谓克拉克(Clarke)数。硅占25.8%。仅次于占49.5%的氧,居第二位。在地壳中氧和硅牢固地结合形成构成岩石的主要矿物的骨架。目前已知的造岩矿物已达3000种以上,但是如上所述,构成普通岩石的主要造岩矿物只是几十种。根据Noddack夫妇⁽²⁾的推测,在决定化学结构式中起主要作用的硅的固有矿物有380种,氧的固有矿物为1500种,仅次于氧而居第二位。此外,在地

表上含硅0.1%以上的矿物也还有 1000 多种。如果考虑到由岩浆凝固形成的火成岩, 受风化作用形成的沉积岩, 再由变质作用形成的变质岩等构成地壳的岩石, 大部分是含有以硅化合物为主的矿物, 不难看出硅化合物在地球化学中, 有着极为重要的意义。

1.2.2 硅化合物的原料

A. 硅石、硅砂的分类

在工业中, 可以用作原料的硅化合物有硅石和硅砂。其主要成分是无水二氧化硅, 大部分情况下是石英。但也有玉髓、蛋白石之类的非晶体。一般说来, 硅石可以根据二氧化硅(SiO_2)的含量来确定品位, 但是可以根据具体的用途要求来决定。例如粉碎的难易程度、形状、有没有裂纹、粒度和颗粒形状或粒度分布等。表1.5表示硅石、硅砂的分类, 表1.6表示有代表性的硅石、硅砂的化学成分⁽³⁾。

硅石、硅砂的分类

表1.5

I 硅石	1. 燧石	
	2. 伟晶岩矿床	
	3. 脉石英	
	4. 硅岩质硅石	a. 软硅石 b. 筑炉用硅石 { i 红白硅石 ii 蓝白硅石
	5. 宇久须型硅石*	
II 硅砂	1. 山砂	
	2. 海砂、河砂	
III 硅藻土		

* 此系日本地名定名的硅石——译者

B. 燧石

燧石广泛分布在日本秩父古生层中, 品位较高, SiO_2 达到 97% 以上。一般矿床的规模大, 但进一步硅化所形成硅石矿床却很少。在日本比较大的硅石矿床有福井县的若狭矿床, 厚度达几

十米以上，延伸约一公里，但一般只有它的几分之一。燧石的形成有两种观点，一种观点认为是海底的非晶态硅胶或含水硅石($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)沉淀，通过以后的续成作用相续脱水、结晶而成。另一种观点认为由放散虫岩等具有二氧化硅的壳体的化石堆积物而成。燧石大部分由微晶质石英和玉髓质石英及杂质构成。这种杂质往往直接影响燧石的颜色。日本的燧石产地有岩手县官古市、福井县今庄市、广岛县帝释台地、福井县若狭、新潟县入广瀬、岐阜县武仪郡、京都府到兵庫县的丹波山地等。

有代表性的硅石、硅砂的化学成分(%) 表1.6

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	V_2O_5	Na_2O	灼减
伟晶岩硅石	99.98		0.06	0.013	0.13	0.08			0.04
红白硅石	94.22		0.97	2.48	0.39	0.65		0.65	2.76
蓝白硅石	98.40	0.07	0.12	0.98	痕迹				
宇久须硅石	98.02	0.35	0.81	0.12	0.06	0.04			0.48
瀬户硅石	98.31	0.06	0.36	0.08	0.08	0.08			0.93

C. 硅石

a. 白硅石

(i) 伟晶岩矿床：花岗岩地带往往伴生伟晶岩矿脉。但是由于常常和长石共存，有时含 Al_2O_3 也稍多。通常是小型矿床，大于长20米、厚5米的矿较少。伟晶岩的白硅石是最好的硅石，有的 SiO_2 的含量达99%。日本的矿床有岐阜县春日村、三重县美杉村、福岛县阿武隈山地等。

(ii) 石英脉矿床：所谓石英脉是指几乎无金属伴生的有可能利用的矿床。但大多伴有长石和氢氧化铁，品位存在问题。产量规模也较小，这种矿床有新泻县的佐渡金山。

(iii) 宇久须型矿床：贮存在安山岩中的变质带，和硫黄矿有密切的关系。它是安山岩受热水性变质硅化的产物。多数是白色多孔性矿石， SiO_2 在98%以上，规模较大，直径达到40~150