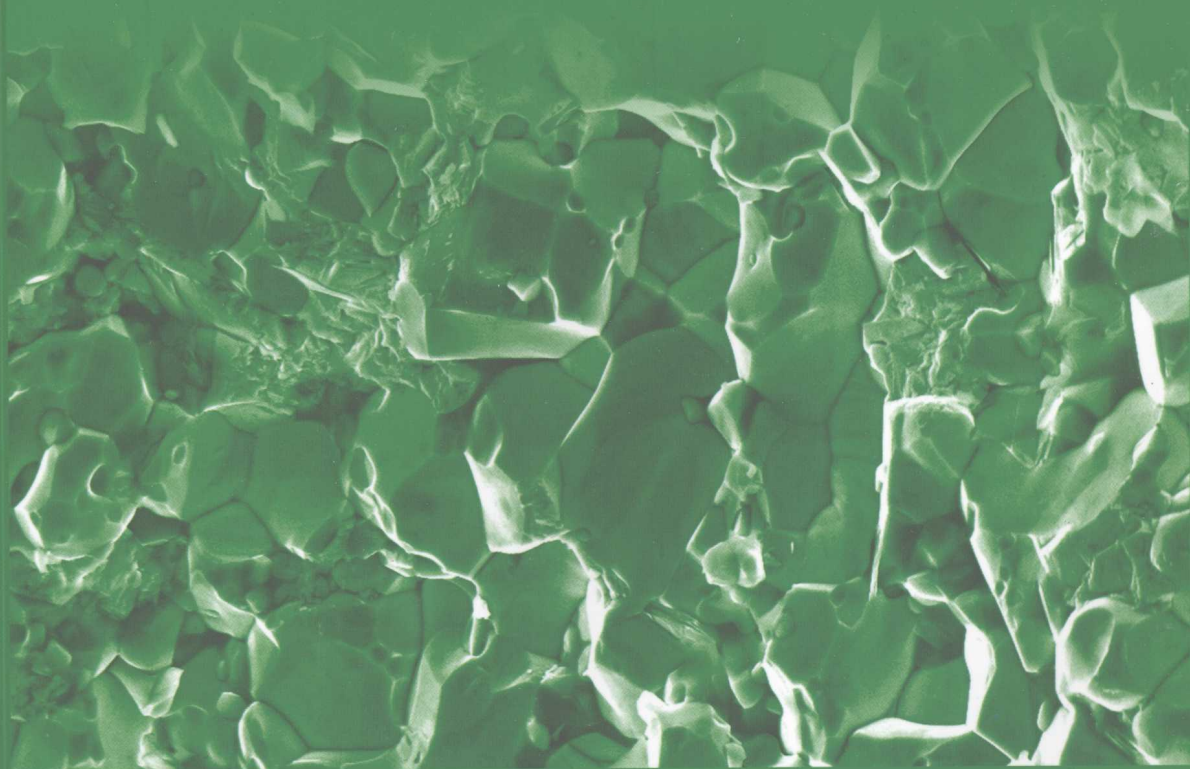


高等学校教材

陶瓷工艺学

张锐 主编



化学工业出版社

高等学校教材

陶瓷工艺学

张 锐 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从陶瓷材料的主要原料、陶瓷粉体的加工和处理、陶瓷坯体的成型、陶瓷材料的烧成四个方面出发,对陶瓷材料的制备工艺和原理进行了系统的介绍,目的是使学生充分掌握制备高精度、高性能陶瓷制品与材料的常用方法与工艺原理。

本书可以作为无机非金属材料及复合材料专业本科生、研究生专业基础课教材;也可以作为陶瓷材料实验指导教师的参考资料以及陶瓷生产企业技术指导参考书。



图书在版编目 (CIP) 数据

陶瓷工艺学/张锐主编. —北京: 化学工业出版社,
2007. 7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-00769-8

I. 陶… II. 张… III. 陶瓷-工艺学 IV. TQ174.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 101234 号

责任编辑: 彭喜英 杨 菁
责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 潘 峰

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 13½ 字数 336 千字 2007 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

序

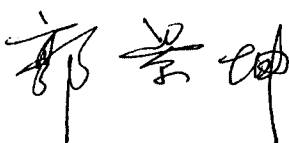
陶瓷，这一传统材料，以其特有的性能得到了长期的发展。早在远古时代，人类祖先就懂得利用石器作为工具，这是陶瓷制品的最初级产品。中国的陶瓷制品及其制造技术的出现可以追溯到约一万年前的，公元前 3000 多年前的商代即有原始瓷的出现。到了汉代，开辟了瓷器的时代；经过唐、宋、元、明代的不断发展，到了清代，陶瓷制造技术已经达到了极高的水平。陶瓷制品精美华贵，不仅是实用的器皿，而且是高超的艺术藏品。近几十年来，随着陶瓷技术的发展，陶瓷制品的应用领域也广泛拓展，逐渐由传统的陶瓷形成了日用陶瓷、艺术陶瓷、建筑陶瓷和特种陶瓷等系列。奇妙的显微结构和功能特性使其在高技术领域得到了广泛的应用。陶瓷材料也从传统的氧化物系列发展为氮化物、碳化物、硼化物及各类复合材料，广泛应用于信息、能源、环境等新型领域。

以张锐教授为代表的年轻陶瓷材料科学工作者针对目前陶瓷制备工艺中的要点、热点和发展趋势，编写了这本教材。书中系统介绍了传统陶瓷材料，如日用陶瓷、建筑陶瓷材料的制备、加工和改性工艺，同时介绍了先进陶瓷及复合材料的制备工艺过程。既包括基本知识和传统工艺，又涵盖了当今陶瓷制备领域的一些新兴技术。为加深对理论知识的理解和对新型陶瓷的了解，书中适量融入了国内外最新的研究成果，通过实例介绍相关基础理论和基本工艺路线；系统介绍粉体的特征及复合粉体合成工艺；融入了材料改性的知识体系；增加了先进陶瓷制备工艺及表面改性方法。教材既注重理论的基础性和前沿性，更注重实用性。

希望该教材的出版为当代陶瓷材料的制备新技术、新方法、新路线提供理论参考和技术指导。

祝愿中国的陶瓷材料事业发展更快、水平更高、实力更强。

中国科学院院士



2007 年 5 月于上海

前 言

目前,人类社会正面临着资源匮乏、能源短缺、环境污染等的威胁,而解决这些严重问题的根本出路在于研制、开发、循环利用新的材料。作为与人类日常生活密切相关的重要材料之一——陶瓷及其复合材料越来越受到关注。

本书在国内现有教材内容体系的基础上,注重融入当代最新的陶瓷材料制备工艺技术、方法及设备,更加具有系统性、基础性、前沿性、实用性。因此,可以作为材料科学与工程专业学生专业基础课教材,实践“宽口径、厚基础、高素质、强能力”的现代创新人才培养理念。

全书从陶瓷材料的主要原料、陶瓷粉体的加工和处理、陶瓷坯体的成型、陶瓷材料的烧成四个方面出发,对陶瓷材料的制备工艺和原理进行了系统的介绍,目的是使学生充分掌握制备高精度、高性能陶瓷制品与材料的常用方法与工艺原理,顺应材料科学,特别是我国特种陶瓷工业快速发展的形势,满足陶瓷相关专业人才培养的需求。教材融入了材料改性的知识体系;增加了先进陶瓷制备工艺及表面改性方法。通过本课程的学习,既可使学生掌握传统陶瓷、特种陶瓷以及复合陶瓷材料等的制备基础理论、方法以及相关技术,为后续各类材料专业课程学习提供必要的理论和技术支撑,也可初步培养学生的创新观念和创新思维。

本书参编人员主要有郑州大学材料科学与工程学院卢红霞、许红亮、杨道媛、王海龙、陈德良,最后,关绍康教授对本书进行了全面审阅,郑州大学图书馆袁志华老师为书中参考文献的查阅给予了大力支持,谨向以上各位老师表示感谢。

由于作者知识面和实际理论水平有限,书中难免存在不足之处,敬请各位读者和专家批评指正。

张 锐

2007年4月于郑州大学

目 录

| | |
|-----------------------------|----|
| 第 1 章 陶瓷原料 | 1 |
| 1.1 黏土类原料 | 1 |
| 1.1.1 黏土的成因与产状 | 1 |
| 1.1.2 黏土的组成 | 3 |
| 1.1.3 黏土的工艺性质 | 10 |
| 1.1.4 黏土在陶瓷生产中的作用 | 17 |
| 1.2 石英类原料 | 17 |
| 1.2.1 石英矿石的类型 | 17 |
| 1.2.2 石英的性质 | 18 |
| 1.2.3 石英的晶型转化 | 19 |
| 1.2.4 石英在陶瓷生产中的作用 | 21 |
| 1.3 长石类原料 | 22 |
| 1.3.1 长石的种类和性质 | 22 |
| 1.3.2 长石的熔融特性 | 23 |
| 1.3.3 长石在陶瓷生产中的作用 | 24 |
| 1.4 其它矿物原料 | 25 |
| 1.4.1 瓷石 | 25 |
| 1.4.2 叶蜡石 | 25 |
| 1.4.3 高铝质矿物原料 | 25 |
| 1.4.4 碱土金属硅酸盐类原料 | 27 |
| 1.4.5 含碱金属硅酸铝类 | 30 |
| 1.4.6 碳酸盐类 | 32 |
| 1.5 新型陶瓷原料 | 33 |
| 1.5.1 氧化物类原料 | 33 |
| 1.5.2 碳化物类原料 | 38 |
| 1.5.3 氮化物类原料 | 41 |
| 习题与思考题 | 43 |
| 参考文献 | 43 |
| 第 2 章 粉体的制备与合成 | 45 |
| 2.1 粉体的物理性能及其表征 | 45 |
| 2.1.1 粉体的粒度与粒度分布 | 45 |
| 2.1.2 颗粒形状、表面积和扫描技术 | 51 |
| 2.1.3 粉体颗粒的化学表征 | 52 |
| 2.1.4 粉体颗粒晶态的表征 | 54 |
| 2.2 机械法制备粉体 | 55 |
| 2.2.1 机械冲击式粉碎(破碎) | 55 |

| | |
|-----------------------------|-----------|
| 2.2.2 球磨粉碎 | 60 |
| 2.2.3 行星式研磨 | 64 |
| 2.2.4 振动粉碎 | 64 |
| 2.2.5 行星式振动粉碎 | 66 |
| 2.2.6 雷蒙磨 | 66 |
| 2.2.7 气流粉碎 | 67 |
| 2.2.8 搅拌磨粉碎 | 67 |
| 2.2.9 胶体磨粉碎 | 69 |
| 2.2.10 高能球磨粉碎 | 69 |
| 2.2.11 助磨剂 | 70 |
| 2.3 化学法合成粉体 | 70 |
| 2.3.1 固相法 | 70 |
| 2.3.2 液相法 | 73 |
| 2.3.3 气相法 | 77 |
| 习题与思考题 | 81 |
| 参考文献 | 81 |
| 第3章 坯体和釉料的配料计算 | 83 |
| 3.1 坯体的制备 | 83 |
| 3.1.1 坯料配方 | 83 |
| 3.1.2 坯料制备 | 84 |
| 3.2 釉料的制备 | 89 |
| 3.2.1 釉料的釉式 | 89 |
| 3.2.2 釉料配方 | 89 |
| 习题与思考题 | 97 |
| 参考文献 | 98 |
| 第4章 陶瓷坯体的成型 | 99 |
| 4.1 概述 | 99 |
| 4.1.1 成型方法分类 | 99 |
| 4.1.2 成型方法的选择 | 99 |
| 4.2 注浆成型 | 100 |
| 4.2.1 注浆成型的特点及影响因素 | 100 |
| 4.2.2 陶瓷坯体的注浆成型 | 102 |
| 4.3 干压成型 | 103 |
| 4.3.1 干法压制的基本原理 | 103 |
| 4.3.2 压制过程坯体的变化 | 105 |
| 4.3.3 加压制度对坯体质量的影响 | 106 |
| 4.3.4 影响层裂的因素及防止方法 | 108 |
| 4.4 可塑成型 | 109 |
| 4.4.1 可塑成型分类 | 109 |
| 4.4.2 造粒成型 | 113 |
| 4.4.3 流延成型 | 113 |

| | | |
|------------|-----------------------|------------|
| 4.4.4 | 轧膜成型 | 116 |
| 4.4.5 | 注射成型 | 117 |
| 4.5 | 其它成型方法 | 118 |
| 4.5.1 | 纸带成型 | 118 |
| 4.5.2 | 滚压成型 | 118 |
| 4.5.3 | 印刷成型 | 118 |
| 4.5.4 | 喷涂成型 | 119 |
| 4.5.5 | 爆炸成型 | 119 |
| 4.6 | 坯体的干燥 | 119 |
| 4.6.1 | 干燥过程 | 119 |
| 4.6.2 | 干燥制度 | 121 |
| | 习题与思考题 | 122 |
| | 参考文献 | 122 |
| 第5章 | 陶瓷材料的烧结 | 123 |
| 5.1 | 概述 | 123 |
| 5.2 | 烧结参数及其对烧结性能的影响 | 123 |
| 5.2.1 | 烧结类型 | 123 |
| 5.2.2 | 烧结驱动力 | 124 |
| 5.2.3 | 烧结参数 | 125 |
| 5.2.4 | 烧结参数对于烧结样品性能的影响 | 125 |
| 5.3 | 固相烧结过程及机理 | 132 |
| 5.3.1 | 双球模型 | 133 |
| 5.3.2 | 晶粒过渡生长现象 | 137 |
| 5.4 | 液相烧结过程与机理 | 137 |
| 5.4.1 | 液相烧结的阶段 | 137 |
| 5.4.2 | 液相烧结过程的致密化机理 | 139 |
| 5.4.3 | 晶粒生长和粗化 | 141 |
| 5.5 | 特色烧结方法 | 142 |
| 5.5.1 | 热压烧结 | 142 |
| 5.5.2 | 热等静压 | 144 |
| 5.5.3 | 放电等离子体烧结 | 147 |
| 5.5.4 | 微波烧结 | 148 |
| 5.5.5 | 反应烧结 | 152 |
| 5.5.6 | 爆炸烧结 | 152 |
| 5.6 | 烧结设备 | 154 |
| 5.6.1 | 间歇式窑炉 | 154 |
| 5.6.2 | 连续式窑炉 | 157 |
| 5.6.3 | 窑炉辅助设备 | 158 |
| 5.7 | 最佳烧成制度的确定 | 160 |
| 5.7.1 | 温度制度的确定 | 160 |
| 5.7.2 | 气氛制度的控制 | 161 |

| | |
|---------------------------|------------|
| 5.7.3 压力制度及系数 | 161 |
| 习题与思考题 | 162 |
| 参考文献 | 162 |
| 第6章 陶瓷的加工及改性 | 163 |
| 6.1 陶瓷的机械加工方法 | 163 |
| 6.1.1 陶瓷的切削加工 | 163 |
| 6.1.2 陶瓷的机械磨削加工 | 164 |
| 6.1.3 陶瓷的研磨、抛光加工 | 166 |
| 6.2 陶瓷的特种加工技术 | 167 |
| 6.2.1 电火花加工 | 167 |
| 6.2.2 电子束加工 | 169 |
| 6.2.3 激光加工 | 169 |
| 6.2.4 超声波加工 | 171 |
| 6.3 施釉 | 172 |
| 6.3.1 釉的作用与分类 | 172 |
| 6.3.2 釉的特点和性质 | 173 |
| 6.3.3 施釉工艺 | 174 |
| 6.3.4 烧釉 | 176 |
| 6.4 陶瓷表面金属化 | 177 |
| 6.4.1 陶瓷表面金属化的用途 | 177 |
| 6.4.2 陶瓷表面金属化的方法 | 178 |
| 6.5 陶瓷-金属封接技术 | 184 |
| 6.5.1 玻璃焊料封接 | 185 |
| 6.5.2 烧结金属粉末法封接 | 187 |
| 6.5.3 活性金属封接法 | 189 |
| 6.5.4 封接的结构形式 | 190 |
| 6.6 陶瓷表面改性新技术 | 191 |
| 6.6.1 陶瓷材料传统的表面改性技术 | 191 |
| 6.6.2 陶瓷表面改性新技术 | 193 |
| 习题与思考题 | 203 |
| 参考文献 | 203 |

第1章 陶瓷原料

众所周知，原料是陶瓷生产的基础。从陶瓷工业发展的历史上看，人们最初使用的主要是天然的矿物原料或岩石原料。矿物是地壳中的一种或多种化学元素在各种地质作用下形成的天然单质或化合物，是组成岩石和矿石的基本单位。岩石是一种或多种矿物在各种地质作用下形成的、具有一定结构和构造的集合体，是构成岩石圈的基本物质。这些天然原料多为硅酸盐矿物，且种类繁多，资源蕴藏丰富，分布广泛。但是，由于地质成矿条件复杂多变，天然原料很少以单一的、纯净的矿物产出，往往共生或伴生有不同种类、含量的杂质矿物，使得天然原料的化学组成、矿物组成和工艺性能产生波动。因此，只使用天然原料已经不能满足陶瓷工业生产的要求。随着陶瓷工业的发展，新型陶瓷材料及新的品种不断涌现，和对陶瓷性能日益增高的要求，对陶瓷原料的要求也越来越高，一般需要采用均一而又高纯的人工合成原料，这又推动了原料合成工业的发展。

事实上，陶瓷制品的性能和品质，既取决于所选用的原料，也有赖于所采用的生产工艺过程。优质原料是生产优质陶瓷制品的基础，但不同性能的陶瓷制品，并不要求完全采用优质的原料。对于某些陶瓷制品来讲，选用一般品质的原料即可满足陶瓷生产工艺及制品性能的需求。因此，了解和掌握原料的品质和特性，是充分利用物质资源，做到物尽其用的关键。

1.1 黏土类原料

黏土 (clay) 是一种颜色多样、细分散的多种含水铝硅酸盐矿物的混合物，其矿物粒径一般小于 $2\mu\text{m}$ ，主要由黏土矿物以及其它一些杂质矿物组成。黏土在自然界中分布广泛，种类繁多，储量丰富，是一种宝贵的天然资源。

黏土的种类不同，其物理化学性能也各不相同。黏土可呈白、灰、黄、红、黑等各种颜色。有的黏土疏松柔软，且可在水中自然分散；有的黏土则呈致密坚硬的块状。黏土具有独特的可塑性与结合性，调水后成为软泥，能塑造成型，烧结后变得致密坚硬。黏土的这种性能，构成了陶瓷生产的工艺基础，赋予陶瓷以成型性能与烧结性能以及一定的使用性能。因而它是陶瓷生产的基础原料，也是整个传统硅酸盐工业的主要原料。

黏土的可塑性主要取决于其所含黏土矿物的结构与性能。黏土矿物主要是一些含水铝硅酸盐矿物，其晶体结构是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 组成的 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ 层和由铝氧八面体组成的 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 层相互以顶角连接起来的层状结构，这种层状结构在很大程度上决定了各种黏土矿物的性能。除可塑性外，黏土通常还具有较高的耐火度、良好的吸水性、膨胀性和吸附性。

1.1.1 黏土的成因与产状

地球外壳的主要成分为硅酸盐，从地表至地下 15km 处的地层几乎均由各种硅酸盐矿物构成，其平均成分如下： SiO_2 59.1%， Na_2O 3.8%， MgO 3.5%， Al_2O_3 15.4%， K_2O 3.1%， Fe_2O_3 6.9%， TiO_2 1.1%， CaO 5.1%， P_2O_5 0.3%。地壳中的硅酸盐矿物大致为碱类及碱土类的铝硅酸复盐，如长石、云母、辉石及角闪石等。黏土是自然界产出的多种矿

或透镜状产出，面积大而厚度小是其特点。南安康垅、清远源潭矿属此类型。

1.1.2 黏土的组成

黏土的性能取决于黏土的组成，包括黏土的矿物组成、化学组成和颗粒组成。

1.1.2.1 黏土的化学组成

黏土是主要由黏土矿物组成的多种矿物混合物，因此其主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和结晶水 (H_2O)。随着生成的地质条件不同，黏土还含有少量的碱金属氧化物 K_2O 、 Na_2O ，碱土金属氧化物 CaO 、 MgO ，以及着色氧化物 Fe_2O_3 、 TiO_2 等。通常，对黏土原料进行上述九个项目的化学分析，即可满足生产上的参考需要。有时为了研究工作的需要，还需测定 CO_2 、 SO_3 、有机物以及其它微量元素。在实际生产中，结晶水一项一般不进行直接测定，而以“灼烧减量”（或称烧失量，简写 I. L.）的形式测定。灼烧减量除了包括结晶水外，还包括碳酸盐的分解和有机物的挥发等所引起的质量减少。当黏土比较纯净、杂质含量少时，灼烧减量可近似地作为结晶水的含量。

不同成因的黏土，所含黏土矿物、杂质矿物的种类、含量也不同，由此导致其化学组成发生变化。例如，风化残积型黏土矿床一般 SiO_2 含量高，而 Al_2O_3 含量低，铁含量高于钛，富含游离石英及未风化的残余长石，化学组成和矿物组成很不稳定。海陆交替相沉积黏土及浅海相沉积黏土多为硬质黏土岩，极少为半软质的， Al_2O_3 含量高而 SiO_2 含量低，铁、钛含量普遍偏高。热液蚀变型黏土的 Al_2O_3 含量高，而 SiO_2 含量低，钛和碱（碱土）金属含量都低，但常含有少量的黄铁矿、明矾石等含硫杂质。表 1.1 是我国陶瓷工业常用黏土的化学组成。

表 1.1 我国常用黏土原料的化学组成

| 产地 | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 (TiO_2) | CaO | MgO | K_2O | Na_2O | I. L. | 合计 |
|-----------|----------------|-------------------------|--|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|-------|--------|
| 景德镇高岭村高岭土 | 47.28 | 37.41 | 0.78 | 0.36 | 0.10 | 2.51 | 0.23 | 12.03 | 100.70 |
| 唐山碱干 | 43.50 | 40.09 | 0.63(0.30) | 0.47 | — | 0.49 | 0.22 | 14.28 | 99.98 |
| 唐山紫木节 | 41.96 | 35.91 | 0.91(0.96) | 2.10 | 0.42 | 0.37 | — | 16.96 | 99.58 |
| 界牌桃红泥 | 68.52 | 20.24 | 0.60 | 0.15 | 0.75 | 1.42 | | 7.49 | 99.17 |
| 淄博焦宝石 | 45.26 | 38.34 | 0.70(0.78) | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 14.46 | 99.80 |
| 大同土 | 43.25 | 39.44 | 0.27(0.09) | 0.24 | 0.38 | — | | 16.07 | 100.34 |
| 广东飞天燕原矿 | 76.03 | 14.82 | 0.80 | 0.10 | 1.02 | 2.82 | 0.37 | 3.19 | 99.15 |
| 清远浸潭洗泥 | 47.96 | 35.27 | 0.52 | 1.05 | 0.42 | 5.48 | 0.51 | 9.06 | 100.27 |
| 苏州土 | 46.92 | 37.50 | 0.15 | 0.56 | 0.16 | 0.08 | 0.05 | 14.52 | 100.13 |
| 福建连城膨润土 | 66.05 | 17.99 | 0.70(0.10) | 0.10 | 2.83 | 0.50 | 0.10 | 11.43 | 99.89 |
| 焦作碱石 | 43.76 | 40.75 | 0.27 | 1.31 | 0.53 | 0.35 | 0.31 | 13.16 | 100.42 |
| 陕西上店土 | 45.64 | 37.50 | 0.83(1.16) | 0.46 | 0.56 | 0.11 | 0.02 | 13.81 | 100.59 |
| 辽宁黑山膨润土 | 68.42 | 13.12 | 2.90(1.57) | 1.84 | 1.74 | 0.33 | 1.38 | 9.34 | 100.64 |
| 吉林水曲柳黏土 | 56.85 | 27.53 | 1.81(1.47) | 0.92 | 0.11 | 0.58 | 0.20 | 1.07 | 100.17 |
| 贵阳高坡高岭土 | 46.42 | 39.40 | 0.10(0.03) | 0.09 | 0.09 | 0.05 | 0.09 | 13.80 | 100.17 |
| 四川汉源小堡高岭土 | 45.18 | 36.36 | 0.67 | 0.09 | 0.86 | 0.70 | 0.20 | 15.78 | 99.86 |
| 景德镇南港瓷石 | 76.35 | 15.43 | 0.55 | 0.77 | 0.26 | 3.03 | 0.54 | 3.09 | 100.02 |
| 景德镇三宝瓷石 | 75.80 | 14.16 | 0.55 | 0.86 | 0.27 | 2.42 | 3.93 | 1.86 | 99.85 |
| 安徽祁门瓷石 | 75.67 | 15.89 | 0.56 | 0.54 | 0.13 | 3.35 | 2.02 | 1.67 | 100.60 |

黏土的化学组成可在一定程度上反映其工艺性质。如果黏土的化学组成与高岭石的化学组成很接近,则可推断该黏土主要由高岭石组成,属于高岭土。当黏土中碱性氧化物含量较高时,则可能以蒙脱石类或伊利石类黏土矿物为主。黏土中 SiO_2 含量变化很大,除以胶体状态存在的 SiO_2 外,还有较多的游离状态的结晶 SiO_2 ——石英颗粒。当石英含量多时,这种黏土的可塑性不会太好,但干燥和烧成收缩会小一些。当黏土含碱金属、碱土金属和铁的氧化物较多时,则其耐火度就较低,烧结温度也较低。当 Al_2O_3 含量高(如在 35% 以上)时,通常属于高岭石类黏土,说明其耐火度较高,难以烧结。黏土中的 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量会严重影响烧成后产品的颜色,若铁的氧化物含量少于 1%、 TiO_2 少于 0.5%,则烧后坯体仍呈白色;若铁的氧化物含量为 1%~2.5%、 TiO_2 达 0.5%~1%,则坯体烧后的颜色为浅黄或浅灰色,电绝缘性能也差;若 Fe_2O_3 、 TiO_2 的含量继续增高时,坯体颜色会呈红褐色。表 1.2 所示为在氧化气氛下煨烧时,黏土中 Fe_2O_3 含量对其烧后颜色的影响。在还原气氛下进行煨烧时,部分 Fe_2O_3 被还原成为 FeO ,因此烧后一般呈青、蓝灰到蓝黑色,同时降低黏土的耐火度。在氧化气氛下、1230~1270℃ 以上的温度下烧成时,则 Fe_2O_3 易发生分解而放出气体,从而引起膨胀。此外,当黏土中含有云母时,会导致 Na_2O 和 K_2O 含量升高,而云母的结晶水是在较高温度下(1000℃ 以上)排出的,这也是引起黏土膨胀的一个原因。

表 1.2 Fe_2O_3 含量对黏土煨烧后呈色的影响

| Fe_2O_3 含量/% | 在氧化焰中烧成时的呈色 | 适于制造的品种 | Fe_2O_3 含量/% | 在氧化焰中烧成时的呈色 | 适于制造的品种 |
|------------------------------|-------------|------------|------------------------------|-------------|----------|
| <0.8 | 白色 | 细瓷,白炆瓷,细陶器 | 4.2 | 黄色 | 炆瓷,陶器 |
| 0.8 | 灰白色 | 一般细瓷,白炆瓷器 | 5.5 | 浅红色 | 炆瓷,陶器 |
| 1.3 | 黄白色 | 普通瓷,炆瓷器 | 8.5 | 紫红色 | 普通陶器,粗陶器 |
| 2.7 | 浅黄色 | 炆器,陶器 | 10.0 | 暗红色 | 粗陶器 |

灼烧减量对黏土工艺性能也有影响。如果高岭石类黏土的灼烧减量大于 14%、叶蜡石黏土的大于 5%、多水高岭石和蒙脱石类黏土的大于 20%、瓷石的大于 8%,则说明黏土中所含的有机物质或碳酸盐过多,这种黏土的烧成收缩必然较大,应在配料和烧成工艺上加以考虑解决。

黏土中的 CaO 、 MgO 常以碳酸盐或硫酸盐的形式存在,如果含量高时,在煨烧时碳酸盐或硫酸盐分解后会产生 CO_2 、 SO_3 等气体,控制不当时易导致陶瓷坯体出现针孔和气泡。

应当指出,黏土原料的化学组成并不能完全反映矿物的类质同像替代、离子交换能力和吸附性等工艺性能。黏土矿中混有的各种黏土矿物及其它硅酸盐矿物也难以从化学组成上加以区别,所以不能仅从原料的化学组成上对其作出工业应用的评价。

1.1.2.2 黏土的矿物组成

黏土很少由单一矿物组成,而是多种微细矿物的混合物。因此,黏土所含各种微细矿物的种类和数量是决定其工艺性能的主要因素。为了便于研究黏土的矿物组成,通常根据黏土中矿物的性质和数量将其分成两类:黏土矿物和杂质矿物。

黏土矿物是一些含水铝硅酸盐矿物,它们是黏土的主要组成矿物,其种类、含量是决定黏土类别、工业性质的主要因素。黏土矿物主要为高岭石类(包括高岭石、多水高岭石等)、蒙脱石类(包括蒙脱石、叶蜡石等)和伊利石类(也称水云母)等。一种黏土并不全是只含有一种黏土矿物,往往同时含有两种或多种黏土矿物。根据所含主要黏土矿物的种类,可将

黏土分为高岭土、蒙脱土（膨润土）、伊利石黏土等类型。

在黏土形成过程中，常由于母岩风化未完全，或由于其它因素而混入一些非黏土矿物和有机物质，这些物质统称为杂质矿物。杂质矿物通常以细小晶粒及其集合体分散于黏土中，影响甚至决定着黏土的工艺性能。黏土的成因不同，所含杂质矿物的种类、含量和性质也不同。就陶瓷工业讲，黏土中的石英、长石等是有益杂质矿物，碳酸盐、硫酸盐、金红石和铁质矿物则为有害杂质矿物。

(1) 主要黏土矿物

① 高岭石类 (Kaolinite) 高岭石族矿物包括高岭石、地开石、珍珠陶土和多水高岭石等。

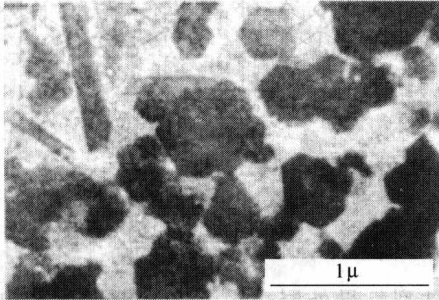


图 1.1 苏州阳西高岭石的电子显微镜照片

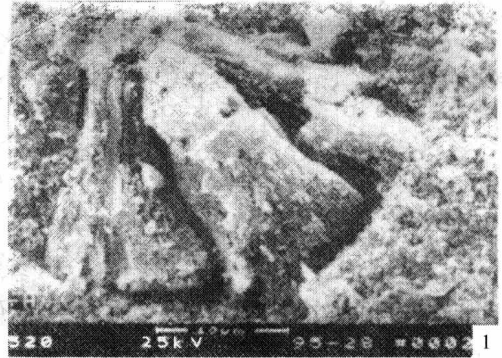


图 1.2 蠕虫状高岭石扫描电镜照片，2500×

高岭石是黏土中常见的黏土矿物，主要由高岭石组成的黏土称为高岭土。高岭土这一名称源于我国江西省景德镇东部的高岭村，因在那里最早发现了适于制造瓷器的优质黏土而得名。现在国际上都把这种有利于成瓷的黏土称为高岭土，它的主要矿物成分是高岭石和多水高岭石。高岭石的理论化学通式是 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ，晶体结构式为 $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ ，化学组成为 Al_2O_3 39.53%， SiO_2 46.51%， H_2O 13.96%。

高岭石属三斜晶系，常为细分散状的晶体（一般粒径 $< 2\mu m$ ），外形常呈六方鳞片状、粒状和杆状（见图 1.1）以及蠕虫状（见图 1.2）。二次高岭土中粒子形状不规则，边缘折断，尺寸较小。高岭石的密度为 $2.61 \sim 2.68 g/cm^3$ ，莫氏硬度 1~3，{001} 解理完全。高岭石在加热过程中，低温下首先失去吸附水；至 $550 \sim 650^\circ C$ 会排出结晶水；至 $950^\circ C$ 以后高岭石晶格结构完全解体；至 $1200 \sim 1250^\circ C$ 则形成莫来石。其差热分析曲线见图 1.3。

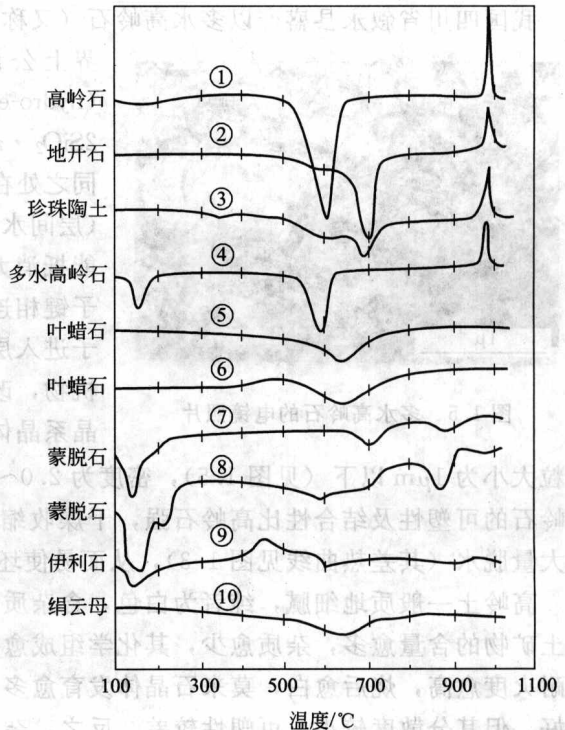


图 1.3 各种黏土矿物的差热曲线

高岭石为 1:1 型层状结构硅酸盐矿物，是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 层和铝氧八面体 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 层通过共用的氧原子联系而成的双层结构（见图 1.4，图 1.7），从而构成高岭石晶体的基本结构单元层。基本结构单元层在 a 轴和 b 轴方向延续，在 c 轴方向堆叠，相邻的结构单元层通过八面体的羟基和另一层四面体的氧以氢键相联系，因而它们之间的结合力较弱，晶层解理完整而缺乏膨胀性。

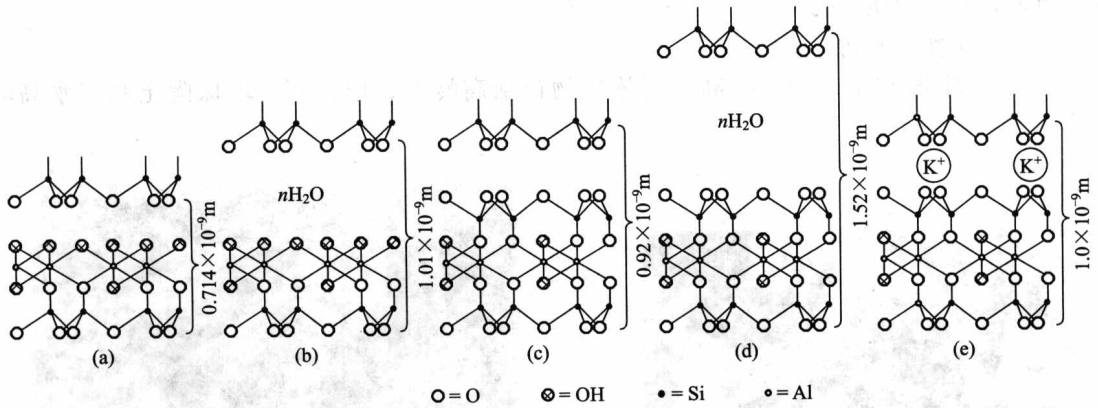


图 1.4 各种黏土矿物结构

(a) 高岭石；(b) 多水高岭石；(c) 叶蜡石；(d) 蒙脱石；(e) 白云母、伊利石、绢云母

高岭石晶格内部的离子很少发生置换。当其晶格破裂，最外层边缘上产生断键而使电荷出现不平衡时，才吸附其它阳离子，重新建立平衡。高岭石结构外表面的 OH^- 中的 H^+ 可以被 K^+ 或 Na^+ 等阳离子所取代。在结晶差的高岭石晶体中，晶格内部的部分 Al^{3+} 可以被 Ti^{4+} 或 Fe^{3+} 等所置换，产生不平衡键力，从而吸附其它离子，具有一定的离子交换量。

我国四川省叙永县盛产以多水高岭石（又称埃洛石）为主的黏土，这种多水高岭石是世界上公认的典型晶体类型，故又定名为叙永石（hydro-endellite）。多水高岭石的化学通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4\sim6$)，其晶体结构与高岭石的不同之处在于晶层间填充着按一定取向排列的水分子（层间水），因而沿 c 轴方向晶格常数增大。层间水能抵消大部分氢键结合力，使得晶层只靠微弱的分子键相连，故层间有一定的自由活动能力，使水分子进入层间，形成层间水，且易吸附水化离子与有机物，改善可塑性。多水高岭石为单斜（或三斜）晶系晶体，外形常呈微细空管状或卷曲片状出现，

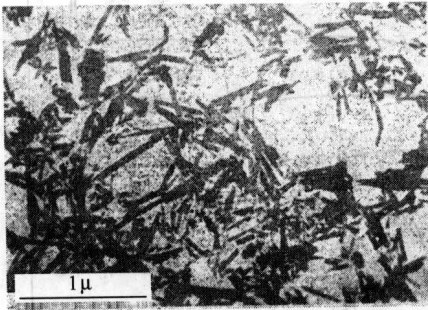


图 1.5 多水高岭石的电镜照片

颗粒大小为 $1\mu\text{m}$ 以下（见图 1.5），密度为 $2.0\sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，莫氏硬度 $1\sim 2$ ，有滑感。多水高岭石的可塑性及结合性比高岭石强，干燥收缩较大，加热时在较低温度下（ $110\sim 200^\circ\text{C}$ ）会大量脱水（其差热曲线见图 1.3），从而易使坯体开裂。

高岭土一般质地细腻，纯者为白色，含杂质时呈黄色、灰色或褐色。高岭土中高岭石类黏土矿物的含量愈多，杂质愈少，其化学组成愈接近高岭石的理论组成。纯度愈高的高岭土其耐火度愈高，烧后愈白，莫来石晶体发育愈多，从而其力学强度、热稳定性、化学稳定性愈好。但其分散度较小，可塑性较差。反之，杂质愈多，耐火度愈低，烧后不够洁白，莫来石晶体较少，但可能其分散度较大，可塑性较好。

② 蒙脱石类 蒙脱石 (montmorillonite) 也是一种常见的黏土矿物, 因最早发现于法国蒙脱利龙地区而得名。长期以来, 一直把这个命名用于除蛭石以外的具有膨胀晶格的一切黏土矿物, 总称为蒙脱石类矿物 (或微晶高岭石矿物), 为避免混乱, 现在把蒙皂石作为族名, 而把蒙脱石用于 Al、Mg 二八面体的蒙皂石。

以蒙脱石为主要组成矿物的黏土称为膨润土 (bentonite), 一般呈白色、灰白色、粉红色或淡黄色, 被杂质污染时呈现其它颜色。蒙脱石的密度为 $2.2 \sim 2.9 \text{g/cm}^3$, 莫氏硬度 $1 \sim 2$, 晶粒呈不规则细粒状或鳞片状, 颗粒较小, 一般小于 $0.5 \mu\text{m}$, 结晶程度差, 轮廓不清楚 (见图 1.6)。蒙脱石晶体为单斜晶系, 理论化学通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (一般 $n > 2$), 晶体结构式为 $\text{Al}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

蒙脱石是具有 $2:1$ 型层状结构的黏土矿物, 其基本结构单元晶层由两层硅氧四面体层中间夹着一层铝氧八面体层而组成 (图 1.4, 图 1.7)。四面体的顶端氧指向结构层中央, 与八面体共用, 并将三层联结在一起。在 c 轴方向上, 基本结构单元晶层间的氧层与氧层的结合力很小, 可形成良好的解理面, 而且水分子或其它极性分子容易进入晶层中间, 形成层间水。随着外界环境的温度和湿度的变化, 层间水的数量也发生相应的变化, 从而引起 c 轴方向的膨胀与收缩, 这是蒙脱石吸水性强、吸水后体积膨胀的主要原因。以蒙脱石为主要矿物组成的膨润土, 吸水后体积可膨胀 $20 \sim 30$ 倍, 因此得名膨润土。



图 1.6 钠蒙脱石的电镜照片

蒙脱石晶格中四面体层的小部分 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 、 P^{5+} 等置换, 八面体层内的 Al^{3+} 常被 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Li^+ 等置换。置换的结果使得晶格中的电价不平衡, 促使晶层之间吸附 Ca^{2+} 、 Na^+ 等阳离子, 以平衡晶格内的电价。由于吸附离子, 晶层之间的距离增大, 使得蒙脱石更易吸收水分而膨胀, 而且这些被吸附的阳离子易于被置换, 使蒙脱石具有较强的阳离子交换能力。由于离子置换、离子交换的原因, 蒙脱石的化学成分很复杂。膨润土可根据蒙脱石所吸附的离子不同进行分类, 如吸附钠离子的称为钠膨润土, 吸附钙离子的称为钙膨润土。钠膨润土吸水速度慢, 但吸水率与膨胀倍数大, 阳离子交换量高, 在水中分散性强, 悬浮液的触变性和润滑性好, 在较高温度下能保持其膨胀性和一定的阳离子交换量。所以钠膨润土的经济使用价值较高。钙膨润土分散性差, 在水中不易形成稳定的悬浮液, 矿物颗粒多凝聚成集合体。

膨润土的可塑性大, 因此常被用作陶瓷生产中的增塑剂。当黏土的可塑性差时, 常加入少量膨润土提高坯料的可塑性与结合能力, 一般用量为 5% 左右。膨润土的干燥收缩大, 但干燥后强度高。由于蒙脱石中 Al_2O_3 的含量较低, 又吸附了其它阳离子, 杂质较多, 故烧结温度较低, 烧后色泽较差。此外, 釉浆中可掺用少量膨润土作为悬浮剂。但是, 膨润土的触变性强, 会严重地影响泥浆性能, 使用时需要加以注意。

我国膨润土资源多分布在东部地区, 辽宁黑山膨润土、江苏祖堂山泥、浙江宁海黏土都是以蒙脱石为主要矿物的黏土。我国已发现的膨润土矿床, 其地表部分多数是钙膨润土。

③ 伊利石类 伊利石是沉积岩中分布最广的一种黏土矿物, 从矿物结构上来讲它属于云母类, 组成成分与白云母相似, 但比正常的白云母多 SiO_2 和 H_2O , 而少 K_2O 。与高岭石比较, 伊利石含 K_2O 较多而含 H_2O 较少。因此, 伊利石是白云母经强烈的化学风化作用而

转变为蒙脱石或高岭石过程中的中间产物。

伊利石为白色，含杂质者可呈黄、绿、褐等色，密度为 $2.65 \sim 2.75 \text{g/cm}^3$ ，莫氏硬度 $1 \sim 2$ ， $\{001\}$ 完全解理。由于成因及产状的不同，伊利石晶体呈厚度不等的鳞片状，有时带有劈裂与折断的痕迹，也有呈边界圆滑的片状及板条状。伊利石属单斜晶系，晶体结构式为 $K_{<2}(Al, Fe, Mg)_4[(Si, Al)_8O_{20}](OH)_4 \cdot nH_2O$ 。伊利石也是 $2:1$ 型层状结构的铝硅酸盐矿物，与蒙脱石不同的是，其硅氧四面体中的 Al^{3+} 比蒙脱石多，层间阳离子通常为 K^+ ，也有部分被 H^+ 、 Na^+ 所取代。 K^+ 的离子半径大小正好嵌入层间，故其晶格结合牢固，不致发生膨胀。伊利石的层间键比白云母弱，比蒙脱石强，所以可把伊利石看作白云母与蒙脱石的过渡产物（图 1.4，图 1.7）。

白云母是典型的 $2:1$ 型层状结构的硅酸盐矿物，化学通式为 $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ，晶体结构式为 $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ ，理论化学组成为： K_2O 11.8%， Al_2O_3 38.5%， SiO_2 45.2%， H_2O 4.5%。此外，还含有少量的 Ca、Mg、Fe、Na、F 等。白云母晶体属单斜晶系，呈假六方片状或板状产出，结构与蒙脱石基本相似，只是在蒙脱石的间层中为层间水和可交换阳离子，而在白云母中是 K^+ ，依靠 K^+ 将两个晶层联结在一起， K^+ 是由于 Al^{3+} 置换了 $1/4$ 的 Si^{4+} 以后的剩余键吸附的，它的位置恰好在氧层的四面体网眼中。白云母抗风化能力很强，母岩风化后的白云母鳞片可被水搬运很远，常与黏土一起沉积下来。在强烈的风化作用下，白云母可水化成水白云母、伊利石等。

绢云母是与白云母和伊利石晶体结构相似的矿物，它是由热液或变质作用形成的一种细小鳞片状的白云母，外观呈土状，表面呈丝绢光泽，故而得名绢云母。绢云母的化学通式与白云母的相同，其 SiO_2 含量略高于白云母， K_2O 含量低于白云母，但高于伊利石，含水量介于白云母与伊利石之间。因此，绢云母是一种白云母水化不完全的中间产物，即白云母与伊利石之间的过渡产物。绢云母类黏土能单独成瓷。

伊利石类矿物构成的黏土，一般可塑性较低、干后强度差、干燥和烧成收缩小、烧结温度低、烧结范围窄，生产中应注意这些特点。

我国各地含伊利石类矿物的黏土的矿物组成不一。河北邢台章村土由伊利石和少量石英、钠长石、白云母等矿物组成。我国南方各地（如景德镇南港、三宝蓬、安徽祁门等）生产传统细瓷的原料——瓷石，由石英、绢云母及少量其它矿物组成。湖南醴陵默然塘泥为水云母类黏土，它含有少量杆状高岭石和游离石英。

黏土矿物是具有层状结构的硅酸盐矿物，其基本结构单位是硅氧四面体层和铝氧八面体层，由于四面体层和八面体层的结合方式、同形置换以及层间阳离子等不同，从而构成了不

同类型的层状结构黏土矿物，如图 1.7 所示的结构模型图。

(2) 杂质矿物

① 石英 在风化、蚀变型黏土中，石英是母岩风化后的残留矿物。在沉积型黏土中，石英则是机械混入的，因其经过搬运而多呈近似圆形的颗粒。一次黏土中游离石英是常见的杂质之一。由于石英为瘠性物料，加之黏土中有有机物含量少，从而对黏土的可塑性、干燥后强度甚至随后的施釉工艺产生不利影

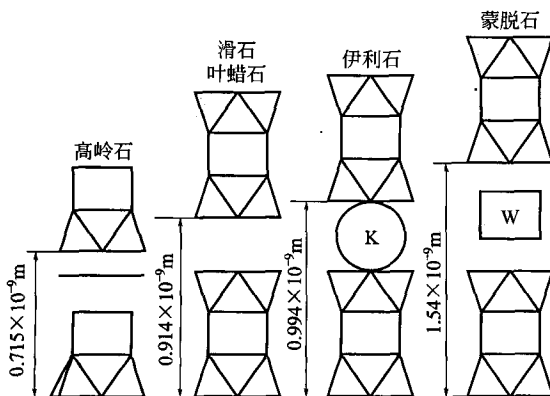


图 1.7 层状结构黏土矿物晶体结构模型图