

陶瓷器化学

檜山眞平 著

建筑工程出版社

陶 瓷 器 化 学

李永森 刘可栋 译

建筑工程出版社出版

• 1959 •

有关矿物及化学名词我们参考的书籍如下:

- | | |
|---------------|---------|
| 1. 地質矿物学大辞典 | 商务出版 |
| 2. 矿物学名詞 | 科学院編委会版 |
| 3. 华日矿物名彙 | 日本三省堂版 |
| 4. 地学辞典 | 日本古今書院版 |
| 5. 化学工程名詞 | 正中書局版 |
| 6. 化学用語新辞典 | 日文版 |
| 7. 化工大全第 13 卷 | |
| 陶瓷及耐火物工業 | 商务版 |
| 8. 密業工学手冊 | 日文版 |
| 9. 理化辞典 | 日本岩波書店版 |

陶 瓷 器 化 学

李永森 刘可桢譯

1959年1月第1版 1959年1月第1次印刷 2,050册

850×1168 • $\frac{1}{32}$ • 234千字 • 印張10 • 定价(10)1.60元

建筑工程出版社印刷厂印刷 • 新华書店发行 • 書号: 1295

建筑工程出版社出版(北京市西郊百万庄)

(北京市書刊出版业营业許可証出字第 052 号)

序

日本的陶瓷器系从中国及朝鲜流传而来，并发展成为日本国独特工艺文化制品。明治大正以后又与从欧美传来的技术相融合，得到进一步的发展，遂形成日本的在世界上享有声誉的陶瓷工业。在国内优美的美术陶瓷器，日用陶瓷器，建筑，卫生，电气，化学等工业陶瓷器的生产，日渐兴盛，向国外输出的日用陶瓷器，在战前已达到与德国，捷克，英国等国制品争霸的局面，估杂品输出的首位。

因之日本陶瓷器工业中多数的中小工业，已发展成为大量大规模生产的工厂。在同属于窑业中以水泥、玻璃及陶瓷器最为发达，尤其是在对外输出方面，估窑业中的第一位。但虽因此次战争，而受到和平生产工业统制整顿的影响，出现一时极为不佳的局面，而终于在战后作为生活必需品之一，日用陶瓷器又获得增产的可能，对外输出的日用陶瓷器，又作为仅次于纤维制品，机械制品的重要输出品，因而陶瓷器的生产又得以很快的发展起来。

陶瓷器的制造工业，虽然已是如此的发达，但从生产技术上来说，在很多的中小工厂中，目前还不能说没有仍然是老旧的祖传的工艺技术。其原因不外两点，其一为此种工业的工艺技术范围太广，其二则陶瓷器的化学及有关化学工业知识，启发与指导的书籍太少也是原因之一。在此陶瓷器工业的复兴时期，我们深感出版有关陶瓷器化学，或陶瓷器工业化学的书籍，很是必要。

著者从东京工业大学毕业后，即在名古屋工业专门学校窑业科，担任该学科创立以来的科长教授工作，并不断的对于东海各地的陶瓷工业界进行指导，及热心于窑业协会东海支部工作，因而希望著者能将渊博的知识，与宝贵的实地指导经验相结合，而着手编著陶瓷器化学。

本书为著者本着上述希望，发挥了专业的渊博知识，在百忙中尚且日以继夜的努力而编著出来的。其内容为共由基础篇第

1~7章，原料篇第1，2章，試驗篇第1，2章，計三篇11章所組成。特別是將重點放在基礎篇，貫通全卷以矽酸鹽化學乃至窯業化學，為討論問題的基本角度而進行編著的。

此書確信對於從事陶器工業的技術工作者，進修的学生，以及陶器工業以外的，如耐火材料，水泥，玻璃，琺瑯等窯業全部門有關的技術工作者，及研究工作者等，具有指導意義。謹此作為慰勞著者，並推薦于世。

東京大學教授 永井彰一郎

序

關於陶器工業的文獻，一向就不如其他工業那樣多，尤其是陶器的理論化學方面，更是少得屈指可數。現在隨着物理化學的進步，矽酸鹽工業理論上問題的解決，也由於研究工作者的努力，也日漸進步而有助於此工業的發展。從而為矽酸鹽工業一個部門的陶瓷工業，也出現有顯著進展的局面。就是在學校教育方面，也很明顯的逐漸將製造工藝技術，提高到相當水準的理論上來了。

陶器工業其資源系求諸自然界，而將它按着既定的目的進行加工處理，一部分成為工業材料，其他則為美術工藝品等，因而必須有細致的而且特有的技術，自不待言，同時相當水準的基礎知識，也自然是必須具備的。

尤其是在和平復興國家再建的時期，更必須生產更好的陶器，因此技術工作者技術水準的提高，也成為重要的問題，而一向被看作複雜的矽酸鹽理論上問題的解決，更屬當前的急務了。

筆者也因為現在擔任着陶器理論方面的課程，而很早就深切的希望出版一本基礎的理論書籍，幸而獲得東大永井先生的支援，出版關於陶瓷書籍遂成事實。此即按早有的設計以基礎理論為中心，而分為基礎篇，原料篇，試驗篇三篇。

但因筆者才菲學淺，鑽研不足，加之公務紛忙，以致編著的

未能尽如所想，从而敬待海内諸专家的批評，以作为笔者今后的學習和参考。本書如能对于研究工作者，技术工作者以及学生們有几分参考价值，則笔者深感荣幸之至。

本書在編著时承蒙本校教授富田嘉郎氏，同杉林隆氏，助教授井本米藏氏，講師石井貞修氏，本庄鎮夫氏，畢業生小鷹徹氏，加藤向以氏，及本校学生村瀬良一，关谷秀和，伊藤正矩，加藤成夫，前田穰，三木俊之，石黑紫郎，野田宗二，近藤久男等諸公的援助，特表謝意，并向引用文献的著者，致以最高的敬禮。

名古屋工業專門学校蜜業科教室

著 者

陶 瓷 器 化 学

目 次

基 础 篇

第一章 陶瓷器緒論	12
一、陶瓷器化学	12
二、化学記号法	14
三、标准	17
四、“标准”計算法	18
五、陶瓷器的分类及制造法	23
六、陶瓷器的形态	27
第二章 陶瓷器泥釉料的調配計算法	29
一、計算上的基础知識	29
1. 元素符号	29
2. 实验式	29
3. 分子式	30
4. 化学式的推論	30
二、化学式推論的順序	31
三、矽酸鹽工業化学实验式	33
1. 原料成分的代表方法	33
2. 氧化物	34
3. 化学实验式	35
四、实验式的作法	36
1. 由百分比作实验式	36
2. 实验式的簡化	39
3. 坯土及釉料的主要原料	41
4. 化学当量	42
5. 由化学实验式計算百分比	42
6. 由調配量作化学实验式	45

五、从化学实验式計算配合量	52
第三章 釉料化粧土的化学性質	68
一、在常温下的化学反应	68
二、化粧土及釉料的化学成分	71
三、成分对化粧土的影响	74
四、代表性的釉料	78
五、改变釉料成分的目的	80
六、瓷器及釉料的化学組成	81
第四章 泥漿及其物理性質	82
一、泥漿	82
1. 泥漿的性質	83
2. 帶电	83
3. 电解質的作用	84
4. 凝膠	85
5. 由于膠質物質而發生凝膠	85
6. 由于鹼，酸，鹽类等而發生凝膠	85
7. 电解質的凝膠力	86
8. 凝固，解膠	86
二、粒度測定法	87
三、泥漿的利用	89
1. 釉料及化粧土用泥漿	90
2. 注漿法	90
3. 解膠剂	92
4. 泥漿的溫度	95
5. 其他条件	95
6. 注漿和原料顆粒	95
四、胎坯厚度与注漿時間	95
五、泥漿的粘性及水玻璃	98
1. 粘性的測定	99
2. 水玻璃的制法	100
3. 水玻璃的性質	101

六、分散液的靜置時間	102
1. 斯托克斯 (Stokes) 法則	102
2. 遠心力	103
七、膠質粘土	107
1. 膠質狀態	107
2. 膠質區域	107
3. 膠質粘土的化學組成	109
4. 膠質粘土的礦物組成	109
5. 可塑性	110
6. 粘土的內部摩擦及粘度	112
第五章 粘土中的不純物及粘土的精制	114
一、粘土中的不純物	114
1. 矽酸	115
2. 鋁氧	116
3. 鹼矽酸鹽及鋁氧矽酸鹽	117
4. 鐵化合物	118
5. 鈣化合物	120
6. 鋇化合物	121
7. 鎂化合物	121
8. 鈦化合物	121
9. 錳化合物	121
10. 硫黃	122
二、水筴	122
三、篩	125
第六章 胎坯及原料在加熱過程中的變化	131
一、陶瓷器胎坯的內部構造對制品性質的影響	131
1. 顆粒形狀	132
2. 顆粒的大小	133
3. 粒度配合	133
4. 組織的確定	135

二、陶瓷器的微構造	135
三、陶瓷器原料及其对胎坯在加热过程中的变化	136
四、分解、氧化、还原	140
五、由于加热而在陶瓷器原料的化学組成上引起的变化	143
六、變化	146
第七章 相圖与色調	149
一、相律	149
1. 定义	149
2. 高温条件下不均質平衡的研究法	150
3. 一成分系	151
4. 二成分系	152
5. 三成分系	157
二、应用在陶瓷器制造工程上的相圖	171
1. 二成分系	171
2. 三成分系	181
三、陶瓷器原料及胎坯色	191
1. 顏色的根源	193
2. 赤色与黃色	194
3. 其他物質对赤色的影响	197
4. 藍色与黑色	199
5. 人工顏料	202

原 料 篇

第一章 粘土矿物組成	206
粘土	206
第二章 各种陶瓷器的原料	209
一、粘土質原料	209
二、粘土的化学及物理性質	216
1. 化学成分	216
2. 粘土的構造式	220

3. 生粘土的矿物組成	222
4. 对酸鹼的作用	225
5. 物理的性質	225
三、矽酸質原料	251
1. 矽酸質原料的种类	251
2. 矽酸質原料的使用目的	252
3. 矽酸的構造	252
4. 化学的性質	256
四、長石質原料	257
1. 長石質原料的种类(其一)	257
2. 使用目的	258
3. 長石質原料的种类(其二)	260
五、鈣質原料	265

試 驗 篇

第一章 化学分析試驗法	276
一、試藥及其濃度	276
二、試料采取法	276
三、分析方法	277
四、示性分析法	285
五、自化学組成算出矿物組成的方法	285
第二章 物理性能試驗法及溫度測定法	287
一、瓷磚类的試驗法	287
1. 吸水率試驗	287
2. 鱗裂性試驗	288
3. 耐寒試驗	288
二、衛生陶器試驗法	288
1. 吸水率	288
2. 龟裂試驗	289
3. 耐寒試驗	289
4. 硬度試驗	239

三、溫度測定法	299
1. 熱測定單位	299
2. 溫度測定法的種類	301
3. 由於灼熱體顏色判斷溫度的方法	301
4. 電氣高溫計	301
5. 熱輻射的法則	309
6. 輻射高溫計	311
7. 光學高溫計	312
8. 輻射高溫計與光學高溫計的比較	317
四、色調的測定	317

基 础 篇

第一章 陶瓷器緒論

一、陶瓷器化学

陶瓷器工業为無机化学工業領域中的一部分，随着無机化学的进步已十分發达，且已具有近代工業的形态。从而它的科学基础应属于化学的一种工業。

然而我們如果进一步对于陶瓷器工業制造工艺的内容，来加以分析时，又将發現我們如果說它的科学基础，仅仅是無机化学的这种認識，还是不够完善的。

从前我們所說的陶瓷工業，主要的系指家庭中的日用陶瓷器而言，但近来的陶瓷器工業領域，已然扩展，家庭中日用陶瓷器自不待言，并已进入一般工業材料的領域中，因而陶瓷器的性質，已扩展到各个方面，近来尤其是对于热及电方面性質上的要求，更加提高。

从这些方面来看，則关于原料的科学分析，胎坯釉料的調整和处理等理論上問題的解决，显然其复杂程度已不是仅仅用無机化学，而不要其他專門科学的协助，就能够圓滿解決問題的情况了。事实証明，尤其是需要矿物学及物理学等理論上的协助，从而現在我們說，陶瓷器工業是無机化学，矿物学，物理学的綜合工業并不为过。在陶瓷器工業中，实地从事技术工作的人員們，对于这种观点更有同感。

但在無机化学，矿物学，物理学三者之間，究竟存在有甚么样的关系，試以三角座标表示如下。

見第1圖，陶瓷器位于無机化学，矿物学，物理学的三角形頂点，作为理論上的体系，可按下記情况分类。

- | | |
|----------|----------------|
| (a) 無机化学 | (d) 物理化学 |
| (b) 矿物学 | (e) 矿物化学 |
| (c) 物理学 | (f) (矿物)+(物理学) |

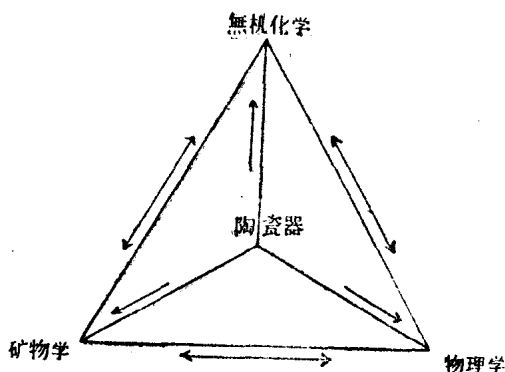
基于以上的分类，再进一步把它作成近代的体系，即将陶瓷器工業模倣相律的研究方式，来加以考虑。

(i) 二学科系

(ii) 三学科系

即作为陶瓷器工

業的理論体系，我們



第1圖

能够認為它是由二学科系与三学科系的二系，成立平衡状态，并保持安定。从前仅在一学科系的(a)中，求取理論上的焦点，已如前述，但这个理論是極不安定的，期待它来解决完整的理論上的反应，是不可能的。

而且在近藤清治先生教誨我們的言論中，也曾令人嘆服的指出，今后陶瓷器工業的科学基础，不仅局限于一种学科，其基础应放置在上述分类中的三学科系，最少也必須用任何那个的二学科系来解釋問題，尤其是作为將来的体系來說，將对于物理化学的二学科系，寄予最大的期望。然而不論那种体系，有时会形成a、b、c体系的混合体，来解釋复杂的陶瓷器，亦即矽酸鹽的問題。

陶瓷器的主体原系矽酸鹽，而此矽酸鹽的研究，实是一件复杂的工作，以致于用进步到目前这样程度的矿物学和物理学，頗为遺憾的尙还未能获得完整的系統的研究資料。虽然如此，矽酸鹽研究工作的权威者布拉哥氏(Bragg)，通过X綫的研究，肯定了無水矽酸的構造，为矽酸鹽的根本理論，奠定了基础。而理論化学工作者，用膠質学說証实了粘土主要性質之一的可塑性。矿物学家判明了粘土的主成分为高嶺石，并明确了使用原料的矿物組成等，为陶瓷器工業的开展，作出了貢獻。

今后基于矿物学，理論化学，物理学的二学科系，三学科系，更

有必要向此复杂的矽酸鹽深处，进行研究扩大眼界，自不待言。

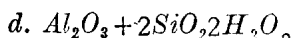
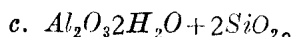
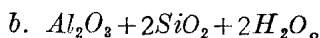
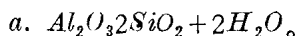
宾氏(Binns)在1900年的書中，就已指出

“一个陶瓷化学工作者，越是常常与火打交道，他会越發感觉到物理与化学定律，具有同等的重要性”。

二、化学記号法

化学結合的化合物，其構造是非常复杂的，我們为了簡單的表示出它們所受的反应及所作用的反应，通常利用化学記号。但为了使用上的方便，而实际上并不發生的化合也能表示，遂采取了广义的办法。例如高嶺石，或者用原子化合物 $H_4Al_2Si_2O_9$ 来表示，或者是用分子化合物 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 来表示。

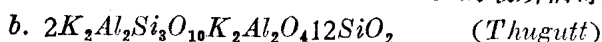
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 在加热时，則發生下記的任何一个分解。



当然究竟按上記那一个情况，进行分解，从根本上說，还是一个經驗問題，而想把它搞得十分明确，还是困难的，所以虽是同一的物質，而由于人的不同，在表示上所采取的形态，也不一样，对于 $K_2Al_2Si_2O_8$ 有下列各样的表示方法。



拉姆勒斯伯哥氏



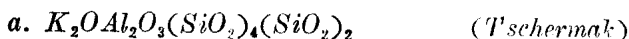
陶格特氏



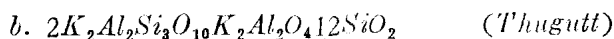
沃那得斯基

(a)能看作是兩個矽酸鹽的混合物，(b)为矾土矽酸及矾土鹽，(c)为矾土矽酸鹽。

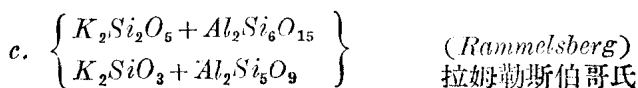
同样对于正長石也有下列的表示方法。



薛尔瑪克氏



陶格特氏



沃那得斯基

(*d*)式係將正長石作為矽土矽酸鹽而廣為適用。

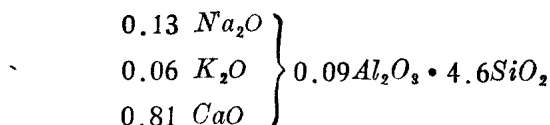
固体及液体实际上都不是仅仅由一个分子所組成，在研究的可能範圍內，其最小顆粒中也排列有數目的原子。不過為了計算的簡單化，而將構成物質組成的；每一單位某種物質 1 分子中的原子數，作為最小數來考慮。例如 H_2O 作為 1 分子來表示，但也能這樣考慮，水的 1 分子為許多該族的集合體，或為很多冰的 1 分子所組成。 SiO_2 也同樣， SiO_2 式為表示石英的組成，但也有用 Si_3O_6 ， Si_6O_{10} ， Si_6O_{12} 的辦法表示的。據布拉哥氏 (Bragg) 的 X 綫研究認為，許多的固体物質，它的固体化合物的構造，能夠用結晶格子的形式表示，其中最小粒子，包含有數目的原子。元素相異而具有同樣的一般性質的化合物，用 R 的記號表示之， Na_2O ， K_2O 及其類似成分的氧化物，用 R_2O 式表示，而 CaO ， MgO 等氧化物用 RO 表示， Fe_2O_3 ， Al_2O_3 用 R_2O_3 而 SiO_2 ， TiO_2 ， SnO_2 等則用 RO_2 來表示。

雖作為比較胎坯及釉料有效成分的一種方法，而廣為應用，但如研究一下簡化了式子的內容時，也令人發生一些疑問，即各種氧化物雖同一分子量，但并不表示相同的作用，尤其是因為熔融點及熔融物質性質的關係。在陶瓷器工業方面，化學式利用面的所以有所擴展，原因在於按族別將特殊狀態下存在的各種氧化物，分別列開容易比較。不過其中並沒有表示化學結合的必要。所採用的分類法，系以存在的氧作為基準，氧以外的物質通常作為氧化物處理。但揮發性物質，一般均忽略不計，如 $CaCO_3$ 作為 CaO 處理， CO_2 并不計入加熱物質的成分中。在此等分子式中，

成分系按下記情况分族。

- a. R_2O 及 RO 型金屬氧化物。
- b. R_2O_3 型非金屬氧化物。
- c. RO_2 型的非金屬氧化物，有时為金屬氧化物。

賽哥尔氏 (Seger) 为了單一化而將 (a) 族分子数之和，定为常数来计算，因为这样就連原子当量的利用也包含在內，所以从理論上說是有問題的，但实际应用上确很便利。陶瓷器的理想分子式用 $RO_xR_2O_3yRO_2$ 表示，如



上式的排列方法为从鹼性 R_2O 及 RO 式开始， SiO_2 式結尾，中間摆以 R_2O_3 ， R_2O_3 因为当时气体介質的性質，而發生酸的作用，或者是鹼的作用。將上式归納起来看，即为

鹼：中性：酸性。

但如硼砂等物質，在排列方法上有不同的主張，硼砂的主成分，原为 Na_2O 及 B_2O_3 ，本应摆在 R_2O_3 的所謂 Al_2O_3 中性部位，但柏第氏 (Purdy) 根据 B_2O_3 的性質及其作用，主張必須与 SiO_2 同样摆在 RO_2 的部位。

使用分子式虽然有很大的方便，但也存在有一定的缺点，主要的如某种成分含量虽少，但对于物質的影响却很大，例如鉄化合物的位置，就很难作出一定的規則，氧化鉄可以放在 RO 的部位上，而氧化高鉄与 Al_2O_3 并没有同样作用，但为了方便就只好放在 Al_2O_3 的部位上，这就很难表示出来它的意义了。而且含有氧化高鉄的物質，在还原性气体介質中加热时，將变化氧化低鉄。第二个問題为物質的物理性質虽極為重要，但分子式中沒有考虑进去。例如在外国可以不改变釉式，而用昆吾石代替釉料中的長石和燧石，但这两个釉料在成分上就發生很大的差別，一个能满足成分的需要，一个就完全是無益的，所以物質的物理性質，必須与化学成分同样給予充分的考虑。