

著 张培译

粘土 与 陶瓷原料

轻工业出版社

04

粘土与陶瓷原料

〔英〕W. E. 沃罗尔著

张 焰 译

游 恩 溥 审校

轻工业出版社

207439

CLAYS AND CERAMIC RAW MATERIALS
W. E. WORRALL, M. Sc., Ph. D., A. R. I. C.
本书根据伦敦应用科学出版社 1975 年版译出

粘土与陶瓷原料

〔英〕W. E. 沃罗尔著

张 焯 译

游 恩 溥 审校

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路 3 号)

南充报社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 1/32 印张: 6¹²/₃₂ 字数: 140 千字

1980 年 12 月 第一版第一次印刷

印数: 1-4,000 定价: 0.52 元

统一书号: 15042·1543

内 容 简 介

本书专门介绍粘土和陶瓷原料的最新科研成果，对粘土和陶瓷原料的结构、地质、产状，以及物理化学性质等作了简要的叙述。特别是书中对粘土-水系统作了较详细论述，介绍了离子交换、胶体性质、流变学、可塑性，以及鉴定方法等等。

本书系英国里兹大学高级讲师W. E. 沃罗尔(Worrall)根据多年教学经验，并参考大量专著编写而成，可供大专院校中的广大师生和科研人员参考学习。

前 言

尽管陶瓷原料在许多工业部门中的重要性与日俱增，但是论述粘土和陶瓷原料的书籍却非常缺乏，不能适应科技工作者的需要。本书则打算填补学校教科书中最基本的论述与专题论文之间的空白。

编写此书时，作者广泛地引用了可获得的文献，但大量是基于作者本身的研究和教学经验，特别是在论述粘土的结构和性质方面。本书的目的是系统地阐述粘土和其它原料。

已设想读者具有物理和化学的基本知识。在开始论述结构的几章中，将回顾一些基本知识，以后各章则以此为基础，并非企图代替现有的物理学和无机化学课本。

书中尽量采用国际单位制，但不可避免地有某些例外，例如有些数字是引自采用新单位之前已发表的文章。另外，对于阳离子交换能力的单位仍通常表示为每 100 克料中的毫克当量数(毫克当量/100 克)，这是很方便的单位。在还没有更合适的方法之前，本书仍采用上述办法。

目 录

第一章	结构的基本原理	1
第二章	二氧化硅	13
第三章	主要粘土矿物类型的结构	24
第四章	粘土地质学	42
第五章	粘土-水系统的性质	72
第六章	粘土-水系统的流变学	107
第七章	粘土的塑性	126
第八章	加热对粘土的影响	145
第九章	粘土的鉴定与描述粘土特性的方法	153
第十章	耐火原料	174
第十一章	其它原料	189

第一章 结构的基本原理

引言 陶瓷原料的范畴

毫无疑问,最古老的陶瓷原料是粘土。粘土已被定义为这样一种泥土,当其与水混合时,形成粘滞而调合的物料。湿润时,这种物料很易塑造,但是干燥后,变成硬而脆,并保留其形状。而且,如果加热到红热,则更加坚硬,并不再易于受水的作用。显然,这种材料可以用来制做各种形状的制品。

粘土有各种类型。当粘土作为土壤中粘滞的组分时,易于辨认,但由于被压缩,粘土常呈现岩石状,相当坚硬密实,失去了原来的可塑性,而且几乎是不透水的。然而,这种岩石经过适当处理可得到可塑性。如同所有岩石一样,这些粘土形成的岩层包含许多不同的矿物,但是能起到粘土质作用的则为数较少,并且易于鉴别。其余的可以认为是杂质。一般说来,所谓粘土矿物分为两大类:高岭石和蒙脱石,前者在工业上更为重要。

虽然最古老的陶瓷制品可能是完全用天然粘土制做,但是很早人们就开始往粘土中加入其它矿物。现在,为制做陶瓷制品,用来与粘土相结合的主要矿物是硅石和作为熔剂的某些含碱金属矿物。显然,这些矿物值得注意。在耐火材料工业中,由于对特种耐火材料的要求日益增加,已经出现了含有少量粘土或不含粘土的制品,如氧化铝质、镁质、铬质耐火材料。因为它们通常采用湿润时成形,然后煅烧达到硬化,所以也把它们归并为陶瓷类。所有耐火制品通常用各种原料制做,因此,这些原料的产状和性质是非常重要的。

近年来,多种无机非金属材料已被制出,应用在电力、核能和工程工业方面。这些产品通常用粉末来制造,然后热处理使其固结。因此仍将它们看作陶瓷材料。用来制造这些产品的原料有金红石,一种制作铁电材料的二氧化钛矿物;块滑石或滑石,用来制作电绝缘材料;氧化铝、氧化锆、氧化钽和氧化铍,用来制作各种耐火材料和电绝缘材料;氧化铀作为核燃料元件;各种不同的碳化物和氮化物作为磨料、绝缘子、加热元件,有时作为工程建筑材料。

晶 格

近来,由于X-射线衍射和其它技术的发展,已经发现绝大多数固体是晶体,主要例外是玻璃和凝胶。固体晶体是由规则排列的原子所构成。原子的这种规则排列称为晶格。每个晶格包含一个固定的“图型”,这种图型按照一定次序在整个晶体中重复。

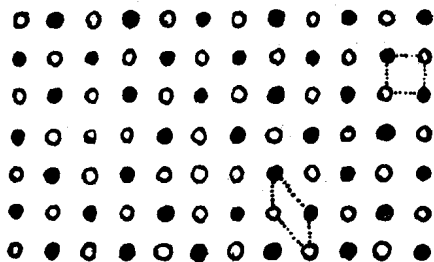


图 1 简单晶格

图 1 是只含两种原子的晶格二度空间表示图。能够表示“重复图型”最小的原子群称为晶胞。图 1 中用轮廓线表明两种可能的晶胞。由此可见,对于任何给定的晶格,可以选择几种不同的晶胞;但为了方便,通常选择最简单的。也应当了

解,在晶格化合物中称作“分子”是不正确的,在此化合物中最小的实体是晶胞。

对于三度空间格子,晶胞是简单的几何实体图,用三个边长 a 、 b 、 c 和三个角 α 、 β 、 γ 来表征(图2)。

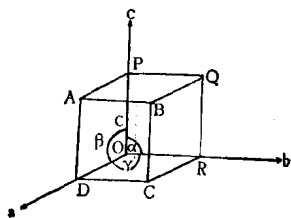


图2 晶轴

从几何学来看,晶胞可能有十四种类型,有时称为布拉维空间格子,它又分为七种主要晶系(表1)。

表1 晶胞的基本类型

晶胞类型	晶胞度量	
立方系	$a=b=c$;	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正方系	$a=b$; c ;	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
斜方系	a, b, c ;	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
单斜系	a, b, c ;	β ; $\alpha=\gamma=90^\circ$
三斜系	a, b, c ;	α, β, γ
六方系	$a=b$; c ;	$\gamma=120^\circ$; $\alpha=\beta=90^\circ$
三方系	$a=b=c$;	α ; $\beta=\gamma$

其中对称性最好的是立方系,因为 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;对称性最差的是三斜系,因为它三个边和三个角都不相等。虽然晶胞是最简单的表示单位,但是晶体的形状比其晶胞更为复杂,因为它们的各晶面可以由原子所构成的任何面所构成,并不需与晶胞面相吻合。

晶 体

即使在 x -射线发现之前,结晶学家就已经用目测法对晶体进行了广泛的研究,根据晶体的对称性,把它们分成七种不

同的晶系。如果一个固体能分裂成两个相同的部分，则认为

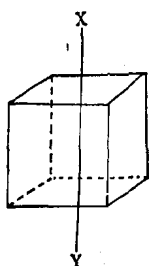


图 3 晶体对称

它是对称的,这种对称重复得越多,它的对称性越大。评价对称性更为精确的方法是选择一个最恰当的轴,围绕它,晶体可以转动。高度对称性晶体在旋转 360° 期间,将几次出现同样的外观。图 3 假设一个立方体围绕 XY 轴旋转,可以看出,当旋转一周时,出现四次相同的面。这样,XY 轴是四重对称轴。也能看出这里有三个这种四重对称轴。

但是,旋转只是几种所谓“对称操作法”之一。另一种情形是镜面对称,它将晶体分成两半,其中一半是另一半的镜像。第三种情形是对称中心。在晶体内有这样一点,通过它任意引出直线与晶面相交,则该点两边的截距相等。如果考虑所有这些对称要素,七种主要晶系可进一步分成 32 个晶族,或称为“点群”。

但是,为了充分限定晶体,仅用这些基于晶体外形的对称要素是不够的,还必须考虑晶体内部的对称性。因为晶格总是三度空间,并且可能由许多不同种原子组成,已经了解有十四种可能的晶胞。如果再考虑其它的对称要素以及不同原子的可能性,则对称操作总数,或空间群总数将增加到 230 种。七种晶系及其再细分的空间群数列入表 2。

晶轴

晶体或晶胞的各个不同面必须参照三个晶轴来确定,晶轴通常用 a, b, c 表示。为方便起见,尽可能选择这些轴与晶面的边棱或对称轴相一致,并且彼此成直角。如果考虑一个立方晶格或立方晶体 ABCDOPQR (图 2), 则如何选择晶轴

表 2

晶系和空间群

晶 系	空 间 群 数
立 方 系	36
正 方 系	68
斜 方 系	59
单 斜 系	13
三 斜 系	2
六 方 系	22
三 方 系	30

就容易理解。取 O 点为原点,所选的三个晶轴 Oa , Ob 和 Oc 和立方体的边棱相一致。虽然这些轴相互成直角,但是对称性较小的晶体,并不要求这样。

晶体不同的晶面或表面可以参照三个轴来确定。首先考虑 PDR 平面,位于立方体的对角剖面。这个平面在三个轴上的截距分别为 OD、OR 和 OP。这些截距的实际长度并不重要,重要的是它们之间的比率。现在把截距 OD、OR 和 OP 分别看作各自晶轴的单位长度,则截距分别于三个晶轴的比率为 1:1:1。有理指数定律指出,任何其它晶面在三个晶轴上的截距将分别和 OD、OR、OP 成简单的整数比。

以 OD、OR 和 OP 为单位,任何晶面所做的三个截距的倒数,称为密勒指数。这样 PDR 平面的密勒指数分别是 $1/1, 1/1, 1/1$, 因此这个平面被称为 1:1:1 平面。为什么采用倒数?当考虑 ABCD 晶面时就明白了。此平面在 a 轴上得到截距 OD,或 a 轴单位,但是,由于它与 b 轴、c 轴平行,它在此二轴上的截距是无限长的。因此这截距比是 $1:\infty:\infty$,而密勒指数分别是它们的倒数,即 $1:0:0$ 。因此 ABCD 平面被称为 1:0:0 平面。同样道理,APQB 平面是一个 0:0:1 平面,具有较大指数的平面可在更复杂的晶胞中找到。

晶体中结合键

电价键

具有饱和电子层的原子,如同惰性气体氦、氖、氩一样是最稳定的,并且不与其它元素相作用。相反,具有不饱和电子层的原子力求得到电子或者失去电子,变成较为稳定的结构。这样,它们有时从其它原子得到外来的电子,或者把电子供给其它原子。

以氟原子的电子结构为例。第一层($n=1$)完全饱和;第二层,特别是在亚层 $2P$, 是不饱和的。因为量子理论指出允许有六个 $2P$ 电子,而氟只有五个,因此氟原子力求得到一个外来电子,以便充满这电子层。同时,氟原子不能容纳多于一个的外来电子,因为一个以上的电子不得不收容在下一层($n=3$)上,这使电子离原子核过远而不稳定。当然,当氟原子得到一个外来电子时,将带有一个过剩的负电荷,而形成负离子(阴离子) F^- 。显然这个外来电子一定是从易于失去外部电子的另一个原子得到。锂原子就是如此,锂原子在第二层($n=2$)只有一个电子,易于把这个零星的电子供给氟原子,变成饱和层($n=1$),而外层没有电子,是较稳定的结构。这时,由于失去一个电子,锂原子具有一个过剩的正电荷,而成为一个正离子(阳离子) Li^+ 。但是这种交换更为重要的结果,是 Li^+ 和 F^- 两个离子由于静电吸引力而牢固地结合在一起,生成化合物——氟化锂 LiF 。把这两个离子结合在一起的力称为电价键。以这种方式结合在一起的离子容易形成晶格,除了气态之外,很少出现单独分子。

一般说来,所有碱金属(Li, Na, K, Rb, Cs)与任一卤族元素(F, Cl, Br, I)结合成电价键化合物,这些化合物都是典

型的盐类,同时也是电解质。因为当其溶解于水时,离解成各自的离子,而当在此溶液中施加电压时,这些离子能够移动。

电负性

易于失去电子而变成阳离子的原子被称为电正性原子;易于吸引外来电子的原子被称为电负性原子。氟是电负性最强的元素,铯是电正性最强的元素。但是在这两个极端元素之间的元素,具有不同的电正性和电负性,它取决于不饱和电子层的相对稳定性。已经设计了一种包括所有元素的电负性标度。这样,在电负性标度中,卤族元素具有高值,而碱金属具有很低值。硼、碳和氮元素具有中间值。因为电价键的形成牵涉着电子从一个原子到另一个原子的迁移,显然,在电负性相差很大的元素之间最易形成这种键。对于电负性相近的元素,则形成一种完全不同的结合键,将在下面讨论。

共价键

众所周知,在同一元素的原子之间能够形成结合键,例如氢分子(H_2)及其它气体。显然,在这种分子中没有电子直接转移的问题,因此其结合键不能是电价键。由两个或两个以上的原子共有电子而形成的结合键称为共价键。例如,氢原子在第一电子层中可以再容纳一个电子,因为允许有2个1S电子。如果氢原子的电子同时与另一个氢原子所共有就能实现这种情况。波动力学理论指出,如果(a)两个电子为两个原子所共有,并且(b)如果电子自旋方向相反(即自旋量子数符号相反),则两个氢原子之间可以形成一种强键。而在大量氢气中,对于给定的原子,正旋和负旋的几率相等,通常两种原子的数目相等,因此生成稳定的氢分子。这是共价键的例子。

其它(不同种)原子之间的共价键,一般是由共有一对反

向自旋电子而形成的，例如 H_2O 中的共价键。从原子光谱的研究可以了解，氧原子只有 4 个 2P 电子。因为 2P 电子最大允许数是 6 个，所以氧原子可以与两个氢原子共有一对电子而变成更稳定的状态(图 4)。为清晰起见，原来与氢原子

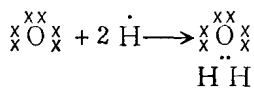


图 4 共价键

结合的电子在图中用点表示，原来与氧原子结合的电子在图中用 \times 字表示，两个公用的电子对用重点表明。由于共有电子对具有相反的自旋方向，通过相互共有而使氧和氢原子变成更稳定。氧的化合价不能大于 2，因为此时，第二电子层($n=2$)已被充满。另一方面，它的化合价也不能低于 2，因为总是有 2 个没有“配对”自旋的电子。还可以用相同的方法来形成更多的共价键化合物，如 LiH 、 NH_3 、 CH_4 、 CCl_4 和 HF 。

键的极性

当一种元素的两个原子结合成一个分子时，如 H_2 分子，所共有的电子是平均分布的或对称的，哪个原子也没有产生的电荷。但是当两个电负性不同的原子相结合时，电子并不是平均分布的，而是与一个原子近些，与另一个原子远些。比如在 HCl 中，氢原子比氯原子电正性大，趋向于排斥共有电子，而产生少量正电荷，同样，氯原子产生少量负电荷(图 5)。

假定原子上的部分电荷分别是 $+q$ 和 $-q$ ，两原子之间的距离是 r ，则 HCl 分子具有合成的电矩，称为偶极矩，用 $q \times r$ 计量。这类分子称为偶极子或极性分子。

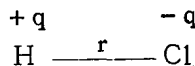


图 5 键的极性

一个分子的偶极矩主要取决于 q 值，而 q 值又取决于电负性之差。当电负性差增加时，电荷 q 也增加，达最大限度时，原子之间的键不再看作是共价键，而完全是电价键， q 值

即等于每个离子的电荷。这就是说在共价键和电价键之间没有截然的区别,在它们之间可能存在各种中间类型。因此,根据电负性之差,两个不同原子之间的键可以看作具有离子的和共价的性质的某种比例关系。表3将表明这种情况。

表 3 价键中离子性的百分数

键	离子性 %	共价性 %
Na—F	90	10
Al—O	63	37
Si—O	50	50
Si—F	70	30
Si—Cl	30	70
Mg—O	73	27
B—O	44	56

从表中看出,对陶瓷来说很重要的硅氧键,虽然通常认为是共价键,但具有很大程度的离子性。这种离子性对当前硅酸盐结构的看法很有影响,后面将提到。

氢键

虽然通常认为氢是一价的,但是,它仍然会在某些其它原子,特别是氧原子或氟原子之间起“桥原子”作用,如图6所示。

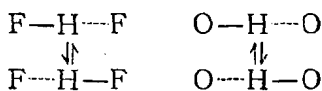


图 6 氢键

在象水这样的羟基液体中,氢键是特别重要的,因为氢键使它们结合成(H₂O)_n型的络合分子。可以设想,

假如氢原子中的一个价电子从一个氧原子迅速地跳跃到另一个氧原子,这样氢原子本身就轮流与每个氧原子结合。这可由下面两种形式来描述,一种形式迅速地变成另一种形式,再返回来。波动力学的理论表明一个电子同时有两种或多种振动方式,这两种方式相当于图6中的O—H—O和F—H—F

两种类型。所形成的能态低于单独振动的方式，这种现象称为谐振。

范德华键

与上面谈过的化学键完全不同，所有分子都在很小的程度上相互吸引，其吸引力随距离的增加而迅速减小。一般认为这种力是由极性分子或偶极子所引起的感应电荷所造成的。虽然与化学键相比，范德华键非常弱，但是它们在液体中足以产生聚结，并认为在某些矿物的结合中起一定的作用。

配位数

在讨论了固体中的各种键型之后，现在我们可以研究晶格是怎样构成的。尽管无机晶体的结合键不完全是离子键，但是有足够的离子性，使我们可以把结构原子看作离子，并且可以把它描绘成具有一定半径（称为离子半径）的带电球体。在氧化物和硅酸盐中，氧是电负性最强的元素，形成 O^{2-} 离子；而硅、铝等是电正性很强的元素，形成 Si^{4+} 和 Al^{3+} 离子。

如前所述，晶格是连续的三度空间结构，在此结构中，围绕每个离子的价力或“电子云”是为邻近离子所“共有”。这样，在氯化钠晶体中，单指一个分子是不正确的，因为每个 Na^+ 离子实际上与围绕它的六个 Cl^- 离子相联结；反过来，每个 Cl^- 离子又与六个 Na^+ 离子相联结。根据鲍林规则，每个离子的价力为围绕它的离子所共有。因此，如果， Si^{4+} 离子

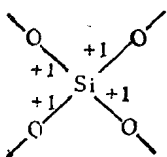


图 7 硅氧团

被四个氧离子围绕，通常是这样，则每个氧接受硅离子的一个正价分（图 7）。相反，硅离子的每个正价分被氧离子的一个负价分相抵消，剩下一个氧价可与其它正离子相联结。对于整个晶体，是

电中性的,正电荷的数目一定等于负电荷的数目,即每个离子所联结的正价分数一定等于负价分数。

围绕某个离子的离子数叫做该离子的配位数。在假定离子排列是尽量紧密的条件下,配位数取决于不同离子的相对大小。这样,对于配位数为 n 的某个离子,则围绕它的 n 个离子都假定与这个中心离子相接触,并且彼此相互接触,竭力得到最大的稳定性。例如,在化合物 SiO_2 中,每个 Si^{4+} 离子(半径约 0.39 \AA)被四个 O^{2-} 离子(半径为 1.40 \AA)围绕,从几何图形上可看出,如果全部相互接触,所围绕的离子数是可能有的最大数。这个最大数,或配位数,取决于阳离子半径和阴离子半径的比率。因此,当中心阳离子半径增加时,配位数增加,如表 4 所示。当然,一个氧离子被更多硅离子围绕将是

表 4

离子	半径(\AA)	半径比	计算配位数	观测配位数
B^{3+}	0.22	0.16	3、(4)	3、(4)
Be^{2+}	0.34	0.24	4	4
Si^{4+}	0.39	0.28	4	4
Al^{3+}	0.57	0.41	4、6	4、(5)、6
Mg^{2+}	0.73	0.56	6	4、6
Na^+	0.98	0.70	6	6、(8)
Ti^{4+}	0.69	0.49	6	6
Zr^{4+}	0.87	0.62	6(8)	6、(8)
Ca^{2+}	1.06	0.76	8、(6)	7、8、9
K^+	1.33	0.95	8、(9)	6、7、8、9、10、12
Fe^{3+}	0.67	0.48	(4)6	4、6
Fe^{2+}	0.83	0.59	6	6

可能的,但是,按这种反过来的排列方式,则不能满足化学学的要求。某些常用阳离子的离子半径,对氧离子的半径比,计算的配位数和观测的配位数列入表 5。所观测的数值和计算