

高等学校交流讲义

硅酸盐工学 第三分册

陶 瓷 工 学

南京化工學院 華南化工學院合編



中国工业出版社

序

陶瓷是我国首创的。远在古代时期,我国陶瓷就已传到国外。不仅是欧洲和亚洲,而且在远至非洲的地下,也发现过我国唐代制造的瓷器。

瓷器从陶器发展出来的。瓷器以及釉彩的发明,是我们祖先用双手和智慧,在不断实践中取得经验和改进技术的结果。这些伟大的创造发明,虽然获得了许多优美的制品,但是它的发展和提高却受着封建制度的限制。许多宝贵经验由于严守秘密而失传,制瓷的生产技术长期停留在原始手工状态。鸦片战争以后,由于帝国主义经济侵略,和国内外反动派压榨,陶瓷工业长期处于萧条状态。品种只限于日用瓷及美术瓷,产量不多,质量也不高。

解放后,在党的正确领导下,发挥了广大职工的积极性和创造性,陶瓷工业和其他工业一样,很快就得到了迅速发展。在苏联及其它兄弟国家的无私帮助下,现代化的工厂已经建立起来。旧厂也进行了扩建与改建。在生产技术方面,由于私有制的推翻,以及人民生活有了保证,秘方多已公开,陋规恶习也已彻底消除,对发展生产起了很大的作用,陶瓷制造业已普遍开展生产机械化及半自动化,劳动生产率大大提高。其它方面,例如快速烧窑,不用石膏模成型,高压套管的试制,无线电瓷的生产,都是解放以前所梦想不到的事情。

在科学研究方面,解放以前完全是一个空白点,解放后,几年内取得了颇大的成绩。古瓷、瓷刀、建筑材料的科学研究都获得了一定的成果。陶瓷工业中的专业研究所也正在发展之中。

为适应工业的跃进,在人材培训方面也作出了很大努力。许多高等学校都已设立了硅酸盐专业。

自解放以来,陶瓷工艺在各方面的发展是惊人的。现代陶瓷

产品已大量用于发电、输电工程、无线电通讯、电子计算机的元件。雷达、电视、火箭、导弹等方面也用得很多。这方面的研究在我国还刚开始。尖端陶瓷科学要求我们有丰富的电学、高温化学以及固体物理等方面的知识。一方面要进行成品物理方面的研究，另一方面，也要进行化学及工艺方面的探讨。因此，摆在我们面前的任务是艰巨的。我们确信，在优越的社会主义制度下，在党的正确领导下，陶瓷生产和研究一定会继续取得巨大的成绩。

如何学习陶瓷是我们急需了解的问题。本书编写的精神，其深度和广度是基于同学已学完矿物结晶、硅酸盐工业机械设备及热工设备、硅酸盐物理化学等课程。在第一编中，分章叙述陶瓷的基本工艺过程及其原理，对于建筑陶瓷、日用陶瓷及各种工艺陶瓷，只在上述基础上作一些综合性的叙述。

第二篇主要讲特种陶瓷，而以高铝与镁质瓷为重点，作较深入的探讨。希望通过高铝质瓷、镁质瓷的讨论，能建立一个基础，可以推广应用到其他特种工业陶瓷。

本书兼适用于普通硅酸盐工学及陶瓷专门化工学的讲授，讲授时的分寸只在于深度与广度方面的掌握。也可以将最后几章列入专门化的讲授范围。本书仓促编成，暂作试用教材，欠妥或错误之处或其他建议，望教师与同学随时函告，以便再版时改进。

编者于1961年4月

目 录

序

第一篇 陶瓷的生产

第一章 陶瓷的定义及分类 9

1-1 陶瓷的定义 9

1-2 陶瓷的分类 9

第二章 陶瓷工业使用的原料 12

2-1 粘土原料 12

(一) 粘土原料的定义 12

(二) 粘土原料的分类 12

(三) 粘土的化学组成 13

(四) 粘土的工业性质 14

(五) 粘土的矿物组成 20

(六) 粘土的加热变化 22

2-2 石英原料 24

(一) 二氧化硅几种形态的变化 25

(二) 二氧化硅原料的概述 26

2-3 长石原料 29

(一) 长石的作用 29

(二) 长石的种类 30

(三) 长石的代用品 31

第三章 陶瓷的配料计算 32

3-1 点算法 32

(一) 化学成分百分数算法 32

(二) 采用两种粘土原料时的计算 33

(三) 三元相图算法 35

3.2	示性分析法計算	36
3.3	三角形直綫計算法	37
第四章	陶瓷坯料的制备	41
4.1	坯料的种类和要求	41
4.2	坯料制备流程的选择原則	41
4.3	可塑坯料的制备	42
	(一) 細陶瓷工业中可塑坯料制备的几种方案	42
	(二) 可塑泥料制备中主要工序的說明	44
4.4	压坯泥料的制备	56
4.5	注浆坯料的制备	58
	(一) 注浆坯料制备的方案	58
	(二) 电解质稀薄泥浆的解說	60
	(三) 注浆坯料制备中的工艺要点	63
第五章	制品的成型	67
5.1	湿法成型	67
5.2	可塑法成型	69
	(一) 拉坯	69
	(二) 旋坯	69
	(三) 挤坯	70
	(四) 压坯	70
	(五) 車坯	70
	(六) 印坯	71
5.3	可塑法成型的主要机械設備	71
5.4	几种可塑成型方法的比較	74
5.5	干压成型	75
5.6	石膏模的制造	76
第六章	制品的干燥	79
6.1	水份与粘土泥料結合的关系	79
6.2	干燥过程	80
6.3	干燥設備	82
	(一) 間歇式干燥器	82

(二) 連續式干燥器	85
6-4 新的干燥方法	87
(一) 交流电干燥	87
(二) 其他干燥方法	91
第七章 陶瓷的燒成	92
7-1 陶瓷在燒成时产生的物理——化学变化	92
7-2 瓷器形成的过程	93
7-3 燒成制度的制定	95
(一) 温度升高速率的决定	95
(二) 最适宜的煨燒温度及其时间	100
(三) 气体介质的影响	102
(四) 制品的冷却	103
(五) 燒成制度举例	105
7-4 快速燒窑的途径	105
7-5 匣钵	108
(一) 匣钵的功用	108
(二) 对匣钵的要求	108
(三) 提高匣钵质量的几个途径	109
第八章 上釉及彩飾	112
8-1 釉	112
(一) 釉的种类	112
(二) 釉的性质	115
(三) 釉层对陶瓷制品机械强度和热稳定性的影响	126
(四) 釉的組成及計算	129
(五) 釉的制备及上釉方法	131
(六) 釉缺陷的产生及防止和消除的方法	133
8-2 彩飾	139
(一) 手工描繪和画边	138
(二) 用噴霧器按錢花模着彩	140
(三) 印花法	140
(四) 用印戳来着彩	141
(五) 貼花法	142
(六) 陶瓷照相	142

第九章 陶瓷坯体的结构及性质 144

9-1 陶瓷坯体的结构 144

(一) 由 Al_2O_3 及 SiO_2 不同饱和程度长石玻璃所构成的玻璃相 144

(二) 长石玻璃中未溶解的石英及粘土物质的质点 145

(三) 莫来石晶体 145

(四) 气孔 146

9-2 陶瓷的性质 146

(一) 机械强度 146

(二) 介电性能 146

(三) 热稳定性 157

(四) 化学稳定性 162

(五) 瓷器的半透明度及颜色 166

第十章 各种陶瓷制品的制造 169

10-1 土器 169

(一) 粘土磚 169

(二) 面磚 180

(三) 空心制品 181

(四) 屋面瓦 182

(五) 排水管 183

(六) 粗陶器 184

(七) 赤土陶器 185

(八) 用硅藻石及硅藻土制的轻质磚 185

(九) 陶粒 186

(十) 轻质大磚(膨胀磚) 189

10-2 炻器 192

(一) 透化硬磚 192

(二) 鋪地瓷磚 195

(三) 炻质——陶瓷污水管 196

10-3 陶器 198

(一) 土质陶器 201

(二) 石灰质陶瓷 201

(三) 硬质陶器 201

10-4 瓷器 214

(一) 硬质瓷	215
(二) 软质瓷	241

第二篇 特种陶瓷

第一章 高铝质瓷	247
----------------	-----

1-1 分类	247
1-2 原料	247
(一) 铝水化物	247
(二) 硅线石类矿物	248
(三) 工业氧化铝	249
(四) 人造刚玉	249
(五) 天然刚玉	249
1-3 高铝质瓷生产的物理——化学原理	250
(一) 氧化铝系统	250
(二) 氧化铝——氧化硅系统	256
1-4 刚玉质制品的生产	257
(一) 刚玉质瓷的性能	257
(二) 刚玉质瓷的生产工艺过程	259
1-5 莫来石质及刚玉——莫来石质瓷的生产	266
(一) 配料及相组成	266
(二) 二次莫来石的生成温度	268
(三) 烧成制度	270

第二章 镁质瓷	274
---------------	-----

2-1 原料	274
2-2 镁质瓷的物理——化学基础	276
(一) 氧化镁——氧化硅系统	276
(二) 氧化镁——氧化铝——氧化硅系统	278
2-3 镁质瓷的生产	282
(一) 滑石质瓷的生产	282
(二) 滑石瓷的性质及用途	292
2-4 堇青石质瓷的生产	293
2-5 镁橄榄石瓷	296
2-6 尖晶石瓷	297

第三章 电容器陶瓷	299
第四章 磁性瓷	310
4-1 磁性瓷的应用	311
4-2 磁性瓷的制造方法	312
第五章 其他特种陶瓷	322
5-1 锗英石质电瓷和其他类型的电瓷	322
5-2 叶蜡石质制品	324
5-3 锂质陶瓷制品	325

第一篇 陶瓷的生产

第一章 陶瓷的定义及分类

1-1 陶瓷的定义

从陶瓷发展的历史来看,开始是粗陶,后来发展为精陶,最后为瓷器。就其使用的原料而言,主要为粘土、长石及石英。随着工业技术日益发展进步,由上述三种原料所制得的陶瓷制品,已不能满足使用的要求,必须采用其它原料。例如高频工程使用的绝缘材料,要求介质损耗小,机械强度高,就采用滑石质原料或氧化铝原料制得的块滑石瓷与高铝氧瓷。电容器陶瓷要求有高的电容率,这就需采用二氧化钛为主的钛质瓷。其它还有以堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)锆英石或锂辉石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)为主要成分的电热瓷。因此,陶瓷的含义在今天来说就相当广泛,可以这样说“凡以矿物岩石等无机物质为原料,经过混炼成型后,在一定高温处理下,制品硬化如石头状,这种制品都称之为陶瓷。”

1-2 陶瓷的分类

陶瓷是一个总的名词,它包括范围很广,因为使用的原料不同,烧成温度的高低有异,各种陶瓷制品就表现有不同性质,从而适合于各种不同的用途。陶瓷品种如是之多,要想系统研究它们,必须加以分类。

从使用的性质方面来说,大致可以分为以下六种:

(1) 工业用陶瓷:如高压电瓷、陶瓷机械、切削刀具、火花塞及高频瓷等。

(2) 建筑用陶瓷:如砖瓦、瓷磚、面磚、下水管道等。

按坯体结构特点陶瓷的分类

表 1

类别	特征	使用原料	详 分	成 分					烧成温度 °C
				粘土	石英	长石	CaCO ₃	石灰质 泥灰岩	
1 土器	粗松多孔, 有吸水性, 有色, 不施釉	易熔粘土	石灰质 硅石质						850~1100
2 陶器	基本上同土器, 也有白色, 上釉或不上的	可塑性高的 难熔粘土或 耐火粘土、 石英、长石	粘土质 石灰质 长石质	80~85 30~40 40~65	15~20 30~50 25~40	— 0~10 8~15	— 10~15 —		素烧 1080~1300 坯烧 1000~1280
3 炆器	致密, 音清脆, 长, 多呈色, 上釉或不上的, 不受酸侵蚀	同 陶 器	粗炆器 精炆器	25~50 50~58	30~40 25	20~30 17~25	— —		1160~1350 1280~1350
4 瓷器	致密, 音清脆, 长, 色白, 施釉, 耐酸硷, 耐电压	同 陶 器	硬质瓷 软质瓷 长石质 熔块质 骨灰质	40~60 25~40 25~45	20~30 20~40 9~20	20~30 20~35 8~22	— 17 —	8 20~60 75	1300~1450 1250~1300 1200~1300

- (3) 卫生用陶瓷：如浴盆、洗面盆、大小便器。
- (4) 日用陶瓷：如餐具、茶具等。
- (5) 实验室用陶瓷：如坩埚、蒸发皿等一类化学瓷。
- (6) 艺术性陶瓷：如花瓶、雕塑、饰品等。

可以看出，陶瓷包括范围之广，单从使用方面来分类，我们还不能了解它们之间的关系，以及不同陶瓷所表现的特殊性质。因此，还必须从坯体结构的特点来进行分类，如表 1-1 所示。

从表 1 分类，可以看出，土器主要是以易熔粘土为主要的原料制得的产品，长石质陶器与炆器瓷器比较，长石熔剂含量较少，烧成温度不超过 1300°C ，所以坯体未充分烧结。炆器与瓷器比较，从使用原料配比来看，相差不大；但对瓷器原料要求较高，坯料研磨细度也较大。此外炆器多呈色。至于软质瓷与硬质瓷的区别，在于软质瓷的熔剂用量较多，所以在较低温度下即可烧结成瓷。

第二章 陶瓷工业使用的原料

一般陶瓷的化学成分主要是氧化硅、氧化铝及少量碱金属氧化物与碱土金属氧化物。任何矿物岩石,凡是主要含有这些氧化物的,都可以加以利用。为了便于成型,通常采用具有可塑性能的粘土。就其成分来说,主要是 Al_2O_3 与 SiO_2 。为了降低干燥烧成收缩,就采用减塑剂或瘠性物料,例如石英。为了尽可能在较低温度下,将制品烧结至所需程度,还须采用一定数量的熔剂材料,例如长石、石灰石、白云石、霞石正长岩等。

下面将就几种重要原料加以详细论述。

2-1 粘土原料

(一)粘土原料的定义

所谓粘土原料就是在自然界中遇到松散的、膏状的、紧密的一种含水硅酸铝矿物,它的粉末在加水后能塑成各种形状,干燥后产生收缩,但不失原状,经灼烧至适当温度后,获得坚硬如石而又保持原形的物体。凡具有这些特点的矿物,我们统称之为粘土原料。

(二)粘土的分类

根据粘土生成的情况来看,粘土可以分为一次粘土及二次粘土。一次粘土又称残留粘土,它的岩石主要是正长石和钠长石经风化而留在母岩区的产物。岩石风化后生成高岭土、石英及可溶性盐类;后者由于雨水冲洗,溶解而去,残留者仅高岭土及石英砂。由于石英砂的存在,可塑性乃较弱,这种土通常称之为高岭土。高岭土经淘洗后,可塑性可大加改善。

二次粘土又称漂积粘土,它是由一次粘土经雨水川河之飘流而转移到其它地方再次沉积的粘土矿。飘流愈远,石英砂由于颗

粒較大而先行沉澱，粘土本身亦經磨擦而變細，故可塑性較強。但在飄流過程中，有其它礦物或有机物混入，而降低了粘土礦物的純度。

根據耐溫度的關係來看，粘土又可分為：

耐火粘土——耐火度在 1580°C 以上。

難熔粘土——耐火度在 $1350\sim 1580^{\circ}\text{C}$ 之間。

易熔粘土——耐火度在 1350°C 以下。

耐火粘土可以用來製造適用於冶金爐，硅酸鹽工業的窯爐，煉焦爐等方面的襯磚。耐火粘土在煅燒後呈灰色或淡黃色，呈白色的是製造瓷器的最好原料。

難熔粘土可以用來製造瓷磚、陶器、炆器等。

易熔粘土只能用作粗陶器如建築磚瓦原料。

(三) 粘土的化學組成

粘土主要化學成分是含水硅酸鋁 ($x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$)，因其礦物組成的不同，三者之間的分子比也不一樣。如以高嶺土為例，理論上它的化學成分如下：

SiO_2	Al_2O_3	H_2O
46.5%	39.5%	14.0%

絕對純淨的粘土礦物是沒有的，它或多或少總混有其它氧化物雜質。即雜質本身亦有以 Al_2O_3 或 SiO_2 而存在着。由化學分析的結果，只能告訴我們各種氧化物含量的多少，不能表明它究以何種狀態存在。但根據這些成分的數字，我們可以粗略估計一下粘土的性質，如含鹼金屬或鹼土金屬氧化物較多，則在較低溫度熔化。茲將幾種我國各地粘土原料的化學成分列於表 2。

粘土中所含雜質對於粘土的性質影響如下：

石英：最普遍的雜質為分布均勻的石英，在較低溫度下 ($1300\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 以下)，石英主要是削弱粘土質的可塑性、結合性及收縮含水量的惰性雜質，但超過 1350°C 時，石英為強的易熔物，與粘土物質組成易熔共融物，降低耐火度。

表 2

粘土的化学成分

原料名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	灼 减
复州二号土	44.66	38.53	2.01	0.54	0.15	—	—	14.08
紅五号粘土	49.40	36.44	0.63	0.46	0.32	—	—	12.96
水曲柳粘土	57.47	28.63	1.34	0.05	0.22	0.63	0.16	10.36
馬前冲粘土	70.92	15.35	1.29	2.06	1.99	2.64	—	5.75
苏州二号土	46.42	38.96	0.22	0.38	痕量	—	痕量	14.40
南京王府山粘土	50.24	31.86	1.43	1.33	0.77	5.90	—	7.18
南京栖霞山粘土	64.44	21.46	1.15	0.65	0.05	2.76	0.21	7.08
宜兴瓷土	67.41	24.87	0.95	0.27	—	—	—	3.95
江西瓷土	71.28	20.11	1.54	1.19	0.40	2.52	2.52	2.78
湖南洗泥	72.10	19.36	1.10	0.20	0.76	—	—	—

铁质矿物：这是最有害的杂质，它或者以褐铁矿存在，或以黄铁矿、菱铁矿、钛铁矿、赤铁矿等矿物而存在。这些矿物的存在使烧成坯体发生熔洞、鼓胀、斑点或显色。如果粘土在还原性气氛中煨烧，则粘土中所含的铁将变成一氧化铁，使坯体显蓝绿色。随着铁含量的增加，最后可能变成蓝黑色。

如果粘土在氧化性气氛中进行煨烧，则所有的铁都成为三氧化二铁。根据铁含量的多少，坯体将显现淡黄色至深红色。

钙质矿物：主要是以 CaSO_4 和 CaCO_3 形式而存在，氧化钙也具有熔剂作用，且较氧化铁为强。一般说来，粘土中很少含有此类杂质。

钛质矿物：一般粘土多少总含有一定数量此类杂质，它的存在将使粘土具有蓝灰色，是一种较强的熔剂。

有机物质：在粘土内，可能存在有相当数量由植物所生成的有机物质，它使粘土呈现灰色或全黑色的各种颜色；它能提高粘土的可塑性，增加灼烧减量。

(四)粘土的工业性质

1. **颗粒组成** 所谓颗粒组成就是指粘土中各种大小的质点数量的比例，它对于粘土一系列的物理机械性能都有影响。粗颗粒多时，可塑性较差。而细颗粒部分多时，则提高可塑性。颗粒较

粗的，空气干燥收缩较小。而细颗粒部分多时，干燥收缩大，干燥强度也较高，干燥速率则较慢。

2. 可塑性 粘土和水混练时，可形成泥团。这种泥团在外力作用下，可变成任何形状而不开裂，并且停止外力作用时，形状保持不变。粘土这种性质称为可塑性，粘土要具有一定可塑性始便于成型。

从物理化学观点来看，粘土可塑性是一个很复杂的并且有许多细节还没有完全弄清楚的好些现象的综合性质。

经验说明，粘土的可塑性是与物质的分散性有密切联系的，而且随分散度提高而提高。毫无疑问，这是与可塑物质固相与液相间接接触面的增加是有密切联系的。颗粒大于0.002厘米的物质则不显有可塑性。

其次粘土中是否含有胶体，对可塑性的影响也很大；壩埧可塑性较高岭土还要高的原因，就是因为其中含铝英石部分较多的缘故。而铝英石就是由成分变动很大的氧化硅和氧化铝水化物及胶体的混和物所构成。

最后，粘土的可塑性在很大程度上取决于拌和用液体的数量。只有控制固体与液体间的一定比例，才能得到适当的可塑性。这个比例是由试验求得，如果液体不够，则所得软泥容易碎解，如液体过多，则软泥会粘手，并且会流散开来。不同粘土所需水量大致如表3所示范围内。

表3

不同粘土所需水量

名 称	水 分 (%)
黄土	16~19
耐火粘土或陶器用粘土	15~33
硅酸质粘土	15~24
高岭土	18~35
頁岩	14~25

为了提高粘土的可塑性,可将其在潮湿空气中陈腐一个时期,使其经过一个能增加材料疏松程度和分散性的过程。或者加入各种胶状物质,如胶状 SiO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、糊精、淀粉、糖稀等。

一般可塑性太强的粘土,水分含量较多,干燥收缩也较大,因而容易产生开裂,为了降低可塑性,可以掺入一些减塑剂,如长石、石英、煅烧过的粘土,废瓷料等。

3. 结合性 可塑泥团在干燥后,能维持其原来的形状。维持粘土颗粒之间的相互结合在一起的力,谓之粘土的结合力。

“粘土的结合能力是以在能够形成可塑泥团的情况下所掺加标准砂的最高数量来表示”。加砂量见表 4。

表 4 粘土按结合能力的分类

分 类	加 砂 量
结合粘土	50
可塑粘土	20~50
非可塑粘土	20
石状粘土	不能形成可塑泥团

4. 干燥性能 一般测定其干燥收缩、干燥气孔率及干燥强度。干燥收缩大的,在干燥时应特别注意,气孔率大,系粘土颗粒组成堆积密度不良所致,它将影响干燥强度。而在烧成时,又会增加烧成收缩。

空气干燥线收缩计算方法如下:

$$\text{空气干燥线收缩} = \frac{a-b}{a} \times 100$$

式中 a ——成型后试片上收缩记号之距离;

b ——干燥后试片上收缩记号之距离。

线收缩与体积收缩关系如下:

$$x = \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{y}{100}}\right) \times 100$$