

杜祥荣论文集



陶瓷研究论文集

杜祥荣 著



中国环境科学出版社

陶瓷研究论文集

杜祥荣 著



中国环境科学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

陶瓷研究论文集 / 杜祥荣著, —北京: 中国环境科学出版社, 2002. 9

ISBN 7-80163-393-8

I. 陶… II. 杜… III. 陶瓷-研究-文集 IV. TQ174-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 064725 号

书 名	陶瓷研究论文集
著 者	杜祥荣
出版发行	中国环境科学出版社
地 址	北京市海淀区普慧南里 14 号 (100036)
电 话	(010) 68164058
网 址	http: // www.cesp.com.cn
电子信箱	cesp@sohu.com
经 销	各地新华书店经售
责任编辑	俞光旭 贾卫列
印 刷	山东电子工业印刷厂
版 次	2002 年 9 月第一版 2002 年 9 月第一次印刷
开 本	850 × 1168 1/32
印 张	10.25
字 数	170 千字
书 号	ISBN 7-80163-393-8/Z · 042
定 价	35.00 元



高石英质精细高强度瓷(获国家发明三等奖)。图为中南海国家专用新品种



高石英质瓷茶具



高石英质盖杯



高长石质新品种获国家
发明三等奖。其性能与美国
Lenox 总统府用瓷媲美



高长石质瓷酒具



无线电陶瓷

序

陆懋曾

初识祥荣同志较早，但对他知道的不多。真正对他有所了解，是在我到省委之后，由于工作关系，他的情况我就比较熟悉了。他原是山东硅酸盐研究所的书记兼所长，山东省陶瓷公司的总工程师。多年从事陶瓷技术的开发与研究，曾先后研制成功了声纳设备的陶瓷换能器、陶瓷基群带通滤波器、高长石质精细瓷器、高石英质日用细瓷等，取得多项科研成果并获得两项国家发明奖。1982年他作为山东省科技战线上有贡献的知识分子代表，出席了党的第十二次全国代表大会。1983年春，他被选拔为淄博市委副书记。

1991年上半年，祥荣同志被任命为淄博市委书记。时逢小平同志南巡，他大借东风，顺势而为，与广大干部群众一起，在淄博大地上导演了一幕幕改革开放的活剧，提出并组织实施了科教兴市、城乡一体化、外向带动、名城建设和人才工程等战略，为淄博经济和社会发展注入了生

机和活力。

祥荣同志是一个学者型的领导干部。在领导岗位上殚精竭虑之余，对他的老本行——陶瓷仍然是情有独钟。淄博这个齐文化发祥地、全国五大陶瓷产区之一的陶瓷故都，以其更丰厚的文化底蕴和渊源的陶瓷发展历史，给予他无数研究和创新的灵感。由他主持研制的、具有独一无二的高机械强度和玉质般精美外观的高石英质陶瓷新品被送往中南海，成为重要会议场所和国家领导人接待专用瓷，从而弥补了国家用瓷没有山东产品的历史缺憾，了结了淄博陶瓷学人多年的宿愿，陶瓷工艺也迎来了新的发展契机。在任期间，他参与创办了每年一届的“国际陶瓷琉璃艺术节”，充分挖掘陶瓷艺术的独特魅力，吸引世界各国友人纷至沓来，同时也将“淄博”这个名字传播到世界的每一个角落，使陶瓷的魅力从艺术领域逐渐渗透到社会经济、文化和生活的各个层面，最终将其塑造成为一张精美的淄博城市名片，成为淄博走向世界的桥梁。可以说，他一半的精力给了党政领导工作，另一半的精力给了陶瓷事业。难怪中央电视台的《中国报导》栏目播出了以他日常生活为题材的专题片《陶瓷书记》。

1997年，祥荣同志从书记岗位上退下来，任山东省人

大常委会委员。这使他有时间整理过去陶瓷研究方面的成果。《陶瓷研究论文集》收集了他多年来重要的研究成果报告。这些论文都是建立在无数次实验和实践基础上的对于新发现的科学总结和由此而产生的真知灼见。从中，我们不仅可以看出他一丝不苟的治学态度和求真务实的科研作风，更可以感受到他在陶瓷研究领域不凡的建树。文集中收录的“高石英质日用细瓷的研究”和“高长石质精细瓷的研究”两项成果均获得国家发明三等奖，其推广和应用，使植根于山东沃土上的高石英质瓷和鲁玉瓷应运而生，成为世界陶瓷百花苑中的两朵奇葩。

《陶瓷研究论文集》是祥荣同志多年来对陶瓷研究事业锲而不舍、孜孜以求的结晶。相信知道他的朋友和陶瓷界的同仁们都和我一样，为文集的出版感到由衷的高兴，同时也期待着走进文集，去领略他在陶瓷研究领域里的独特造诣。

2002年3月

	序	
1	陶瓷生产中的几个技术问题	
	一、关于长石质日用细瓷的组成问题	1
	二、关于陶瓷泥坯粘土颗粒的择优取向和 克服方法	8
	三、陶瓷坯体的干燥动力过程及强化途径	15
27	石英在瓷坯体中的行为和作用	
	一、石英在长石中的溶解度	27
	二、石英加入量对瓷器高温变形度的影响	31
	三、石英含量与瓷坯热膨胀系数的关系	35
	四、石英粒度对坯体膨胀系数的影响	38
	五、结语	42
44	高长石质精细瓷器的研究	
	一、引言	44
	二、试验方法	45
	三、试验内容与结果	46
	四、讨论	62
	五、结论	72
73	高石英质日用细瓷的研究	
	一、前言	73
	二、实验方法	74
	三、实验内容与结果	74
	四、讨论	92
	五、结论	106

目 录

108

陶瓷基群带通滤波器的研制

- 一、锆钛酸铅压电陶瓷的物理化学基础 108
- 二、PZT 的化学组成 121
- 三、锆钛酸铅压电陶瓷的生产工艺 130
- 四、锆钛酸铅压电陶瓷的测试与计算 145
- 五、陶瓷滤波器的电路分析及计算 151
- 六、组调工艺 169

196

赴捷克技术考察报告

- 第一部分 高岭土 196
- 第二部分 日用陶瓷工艺概况 217
- 第三部分 日用陶瓷的主要生产装备 226
- 第四部分 陶瓷研究所 285

291

模用石膏的制备及废石膏的回收处理(译文)

- 一、引言 292
- 二、过去的工作 293
- 三、实验方法 295
- 四、结果和讨论 296
- 五、生产用废石膏的脱水 305

315

对堇青石低温快速生成过程的研究(译文)

陶瓷生产中的几个技术问题

瓷器是我国的伟大发明，是我国古代文化光辉灿烂的重要标志之一，在世界上享有盛誉。近年来，虽然产量不断增加，出口不断扩大，但在质量方面，与世界先进水平相比较，差距很大，主要表现在：

1. 变形大，产品不规正。
2. 重量大，厚薄分布不均匀。
3. 半透明度和白度低，色调不和谐。
4. 釉面缺陷多，光泽性和柔润感差。
5. 机械强度低。
6. 造型陈旧，装饰单调，铅溶出量高。
7. 包装装潢水平低。

要全面解决上述问题，涉及到的方面很多，现将与产品质量有密切联系的组成问题、成型问题、及烘干等方面的问题谈一些粗浅的看法，与大家共同讨论。

一、关于长石质日用细瓷的组成问题

对于高级日用细瓷的坯胎而言，要求胎薄而均匀，规正不变形，有较高的半透明度、白度和较好的色调。在实际生产中，这些因素是互相影响相互矛盾的，必须把这些对立面统一起来，才能创造出具有世界水平的高级日用细瓷。目前高级日用细瓷主要有三种，即长石质细瓷、骨灰

瓷和滑石瓷。研究长石质瓷要从研究“ $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ ”三元系入手，研究滑石瓷和骨灰瓷必须从研究“ $Ca_2(PO_4)_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ ”系和“ $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ ”系入手。

长石质瓷分硬质瓷和软质瓷。世界各国都以硬质瓷为主，唯独我国，尤其北方瓷区以生产软质瓷为主，日本专家把软质瓷说成是中国式的瓷。长时间以来，认为软质瓷长石含量少，烧成温度低，会带来变形小、热耗低等优点。但事实上软质瓷很难以把变形、半透明度和色调统一起来，达到较为理想的结果。下面我们以相图工具，分析在 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 三元系中把变形，半透明度和色调统一起来的方法（图 1）。

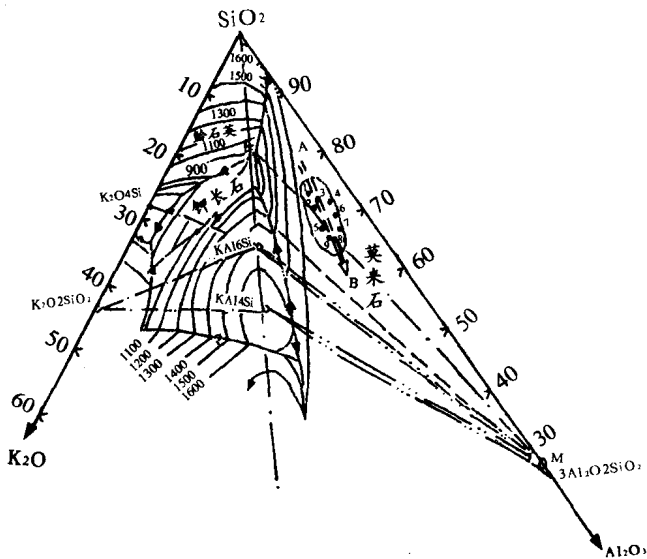


图 1 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系的平衡状态图

陶瓷生产中的几个技术问题

大家知道,瓷器的半透明度决定于玻璃相的数量,晶相与玻璃相的折射率差及微气孔的多少。玻璃相越多,透明度越高。晶相与玻璃相的折射差越小,微气泡越少,半透明度越好。表 1 列出了某些国家和地区日用细瓷的化学组成和坯式。图 1 中标出各组成在相图中的相应位置。仔细分析瓷器相图,有如下几个特点:

1. 根据国内外日用细瓷组成的分布情况,在相图中可以划出日用瓷的分布区间。根据点的分布密度,可以划出集度线段 AB, AB 代表了由软质瓷到硬质瓷的过渡规律。由 AB 线段在相图中相对三个组元的倾斜度,可以看出软质瓷到硬质瓷的组成变化。这个变化说明,由软质瓷过渡到硬质瓷,随着 Al_2O_3 的增加,相当于 K_2O 的含量也由少到多。

2. 联结相图中的低共熔点 E 和莫来石组成点 M,在 EM 连线的左下方的莫来石区域,在平衡状态下,理论上无游离石英,石英即全部溶于液相中。对应石英全部溶解的 K_2O 含量为 9% 左右,9% 的 K_2O 含量可以作为长石质瓷器碱含量的上限。在实际生产中,虽然硬质瓷没有完全达到相平衡,仍然残存少量的石英,但其数量非常之少,且石英颗粒成浑圆状分布在玻璃基质中。石英颗粒的相转化不足以影响瓷胎的膨胀变化,使硬质瓷的膨胀曲线变得平滑,从而增加了硬质瓷的热稳定性。

3. 低共熔点 E 附近的等温曲线非常密集,说明此处的陡度很大。这使得瓷器的烧结范围大,随着温度的升高,液相量变化很慢。通过计算,在平衡状态下,软质瓷的液相量从低共熔点开始至烧成温度(1280 ~ 1300℃),仅变化 5% 左右。

部份地区和国家的瓷胎化学组成及坯式

表 1

NO	产地	化学成份 (%)										坯式			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂			
1	邯郸瓷厂	73.56	21.06	0.17	0.22	0.45	0.31	3.14	1.09	0.322	1	5.91			
2	唐山第七瓷厂	71.75	22.15	0.31	0.27	0.22	0.59	3.26	1.47	0.359	1	5.502			
3	淄博瓷厂	72.64	22.92	0.26	0.15	0.15	0.88	2.6	0.40	0.261	1	5.370			
4	重庆瓷厂	73.15	23.5	0.28	0.03	0.13	0.18	2.73	—	0.153	1	5.268			
5	礼陵瓷厂	67.36	25.86	0.20	0.01	0.45	0.25	4.95	0.9	0.326	1	4.413			
6	景德镇 54 年薄胎	68.05	26.51	1.00	—	0.02	0.12	3.3	1.00	0.209	1	4.35			
7	景德镇 59 年瓷	66.11	28.35	0.41	0.04	1.17	0.44	2.58	0.91	0.266	1	4.07			
8	清雍正瓷	66.27	27.45	0.77	—	1.36	0.13	3.07	1.29	0.30	1	4.10			
9	日诺来蒂克牌 2*	64.91	28.61	—	—	0.24	0.91	3.99	0.90	0.30	1	3.69			
10	德国瓷	68.66	26.77	0.45	0.16	0.23	0.03	3.23	0.59	0.185	1	4.34			
11	捷克瓷	67.79	26.17	0.6	0.12	0.56	0.31	3.74	0.70	0.268	1	4.39			

4. 以 3、11 两点分别代表软质瓷和硬质瓷的组成，用杠杆定理计算在平衡状态下的相组成，计算结果列下：

表 2

组成点	液相量	晶相量	其中莫来石量	其中石英量
3	65%	35%	19.8%	15.2%
11	71.5%	28.5%	23.4%	5.1%

由计算结果看出，硬质瓷含有较多的液相量和莫来石晶相，所以具有较高的机械强度。液相量虽高，由于高温粘度较大，高温变形量并不厉害。液相的高温粘度在碱含量一定的情况下，随着铝含量的增高而变大。图 2 是 M·M 斯柯而涅可夫关于高温玻璃相中用 Al_2O_3 替换 SiO_2 ， MgO

替换 CaO ， Al_2O_3 替换 CaO 时，硅酸盐玻璃高温粘度的变化，由此规律可以推断，如能设法增加在烧成温度下液相中的 Al_2O_3 含量，也必将提高瓷器高温玻璃相的粘度，从而达到减少变形的效果。为了进一步说明这一问题，我们曾做了如下试验。

(1) 固定熔剂含量，变化 SiO_2 和 Al_2O_3 的比例（见表 3），并测定其高温变形度。变形测定方法按图 3 (a-c)。

虽然限于电炉条件差，只烧到

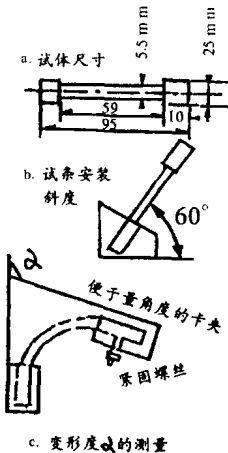
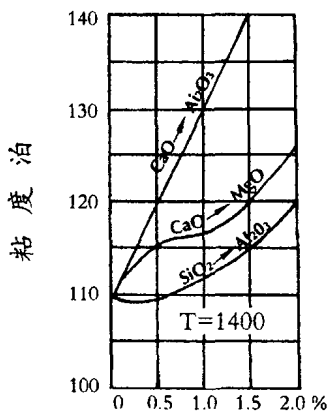


图 3 a-c



1370℃，但其结果也足以说明在熔剂含量一定的情况下。随着 Al₂O₃ 含量的增加，高温粘度变大，变形减少。

(2) 为了探讨高铝高碱坯体在提高半透明度的同时，高温变形度不会变大的可能性，我们选择了两个配方作了对比试验。

① 配方组成 (%) A₀₂ - 6

图2 化学成分对硅酸盐玻璃高温粘度的影响
坯：长石 33、生大同土 54、坊子土 5、淘洗界牌土 5、滑石 3。

淄博瓷厂 25# 坯：长石 17、生大同土 31、熟大同土 6、洪山粘土 3、界牌土 11、莱阳土 4、石英 26、滑石 2、废瓷 2。

硅、铝比率对变形的影响

表 3

NO	名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	1370℃ 的变形度
1	A ₀	57.45	37.00	0.28	0.02	1.18	0.05	3.39	0.85	36°
2	A ₁₀	51.23	43.63	0.28	0.37	0.38	0.68	3.39	1.00	18°
3	A ₂₀	45.21	43.90	0.25	0.30	0.38	0.71	3.39	1.00	16°

表 4

名 称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	减量
A ₀₂ - 6 坯	59.33	32.40	0.25	0.34	0.25	1.05	5.39	1.20	7.89
淄博瓷厂 25# 坯	72.42	22.84	0.25	0.15	0.45	0.88	2.59	0.40	4.32

②化学成分见（表4）。A₀₂-6坯配方1290℃完全烧结，半透明度非常之好，可以和滑石瓷或骨灰瓷媲美。此温度下的变形度为24°，瓷厂25#配方1300℃完全烧结，变形亦为24°，两者比较，在达到同样烧结状况下，具有相等的变形趋势，但前者比后者具有更高的半透明度和机械强度，更有可能做成高级日用细瓷。

从以上分析和实验结果可以看出，硬质瓷能更好的解决半透明度和高温变形之间的矛盾，是值得研究和推广的。

纵观我国的制瓷历史，可以说至明末清初已达到我国制瓷技术的全盛时期。当时的瓷器质量，就是现在也仍然值得我们学习。周仁等同志〔²〕曾对清初康熙（1662~1722），雍正（1727~1735）瓷器进行了研究，列出其化学成分（表5），总结出当时的坯式范围为 $0.265 - 0.398 \frac{R_2O}{R_2O} \cdot R_2O_3 \cdot 4.027 - 4.301RO_2$ 。

欧洲硬质瓷的坯式限度是 $0.2 \sim 0.3 \frac{R_2O}{R_2O} \cdot R_2O_3, 4.2 \sim 4.8RO_2$ 与清代的坯体极为相近，欧洲的硬质瓷开始于德国麦森瓷厂，麦森瓷厂1709年才开始生产瓷器，可见欧洲的硬质瓷是由中国学去的，至今变化不大。目前我国北方瓷区的坯式大体范围是 $0.15 \sim 0.359 \frac{R_2O}{R_2O} \cdot R_2O_3, 5 \sim 5.9RO_2$ 。我国的瓷器何故抛开明清的历史传统而开始生产 SiO₂/Al₂O₃ 比为5~5.9:1的软质瓷，原因尚不太清楚。本人愿意同大家开展这方面的试验研究与讨论，以便把我国的长