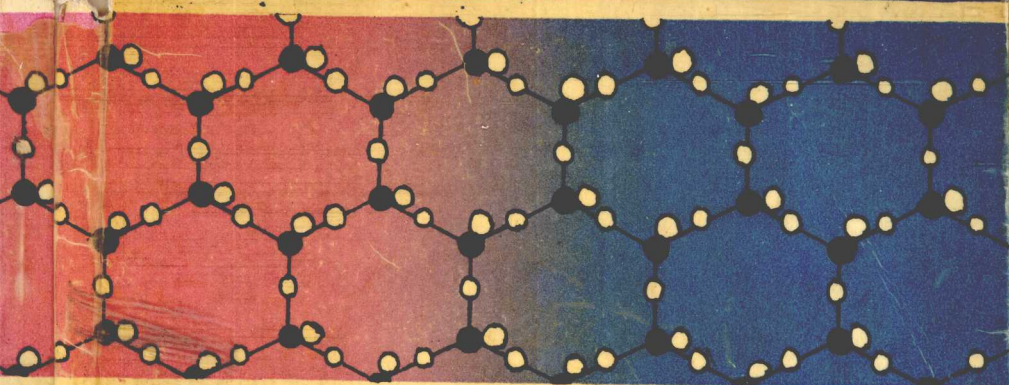


杜海清 李玉书 编著



工业陶瓷

GONGYE TAOCI

湖南大学出版社

内 容 简 介

本书密切联系工业陶瓷的生产实际，较系统地阐述了工业陶瓷生产的基本工艺原理。并按陶瓷材料的相组成和化学成分，分门别类地介绍了高温氧化物、硅酸盐和铝硅酸盐、钛酸盐和锆酸盐、铁尖晶石、难熔非氧化物等陶瓷的原料与配方、生产工艺、性质和用途。

本书可作无机非金属材料专业研究生教材，对于从事工业陶瓷研究和生产的工程技术人员也很有参考价值。

工 业 陶 瓷

杜海清 李玉书 编著

责任编辑 俞 涛

☆

湖南大学出版社出版发行

(长沙岳麓山)

湖南大学印刷厂印装

☆

850×1168 1/32 13印张 315千字

1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷

印数：1—1200册

ISBN 7-314-00230-4/TS·11

定价：(简精)6.00元

前 言

工业陶瓷，亦称近代陶瓷和精细陶瓷，它是近代发展最为迅速的无机非金属材料的总称。主要包括高温结构陶瓷和具有各种性能的（介电的、磁的、压电的、导电的）功能陶瓷。

本书首先叙述了工业陶瓷的基本工艺原理，对原料、粉碎、成型、干燥、烧结和烧成等主要工艺过程作了介绍。然后，依照主要工业陶瓷的化学组成和相组成，逐个地对各种工业陶瓷的原料配方、制造工艺、性能和用途等进行了详细地分析和讨论。

本书是在多年的研究生教学和科研的基础上写成的，并注意联系工业陶瓷的生产实际和发展趋势，选材比较新颖和广泛。全书分为两编，第一编由杜海清教授撰写，第二编由李玉书副教授编写。

由于作者水平有限，此书的内容又十分广泛，所以，不足之处在所难免，谨请读者不吝指教。

编著者

1989年6月于岳麓山

目 录

第一编 工艺原理

第一章 原料	(1)
第一节 可塑性原料.....	(1)
第二节 非可塑性原料.....	(21)
第二章 辅助材料	(46)
第一节 水.....	(46)
第二节 反絮凝剂与絮凝剂.....	(49)
第三节 匣钵材料.....	(57)
第三章 粉碎与配料	(62)
第一节 粉碎.....	(62)
第二节 水簸.....	(71)
第三节 粒度调整.....	(72)
第四节 坯土的预处理.....	(75)
第五节 过滤.....	(77)
第六节 捏练.....	(78)
第四章 成形	(81)
第一节 成形方法的选择.....	(81)
第二节 收缩.....	(83)
第三节 注浆成形.....	(84)
第四节 可塑性成形.....	(94)
第五节 加压成形.....	(100)
第六节 等静压成形.....	(106)

第五章 坯体干燥	(113)
第一节 干燥条件.....	(114)
第二节 干燥机理.....	(115)
第三节 物质内部水的流动.....	(116)
第四节 热的传播方式.....	(117)
第五节 干燥理论.....	(118)
第六节 陶瓷坯体的干燥过程.....	(128)
第六章 烧成	(149)
第一节 影响烧成的因素.....	(150)
第二节 烧成过程.....	(151)
第三节 烧成中的反应.....	(156)
第四节 粘土加热所发生的变化.....	(160)
第五节 坯体的烧成.....	(170)
第七章 修饰加工	(178)
第一节 施釉.....	(178)
第二节 研削与研磨.....	(192)
第三节 接合操作.....	(196)

第二编 工业陶瓷各论

第八章 高温氧化物陶瓷	(205)
第一节 氧化铝陶瓷——刚玉瓷.....	(205)
第二节 氧化锆陶瓷.....	(230)
第三节 氧化铍陶瓷.....	(243)
第四节 方镁石陶瓷.....	(255)
第五节 氧化钙陶瓷.....	(263)

第六节	氧化钇和钇化合物陶瓷.....	(264)
第七节	二氧化钍陶瓷.....	(268)
第八节	石英陶瓷.....	(270)
第九节	氧化铈陶瓷.....	(273)
第九章	硅酸盐和铝硅酸盐陶瓷.....	(276)
第一节	莫来石瓷和莫来石刚玉瓷.....	(276)
第二节	斜顽火辉石(滑石)瓷.....	(293)
第三节	镁橄榄石瓷.....	(302)
第四节	堇青石瓷.....	(305)
第五节	硅灰石瓷.....	(308)
第六节	钡长石瓷.....	(310)
第七节	锆石瓷.....	(312)
第八节	锂质瓷.....	(314)
第十章	二氧化钛、钛酸盐、锆酸盐及其它高介电陶瓷.....	(318)
第一节	以二氧化钛为基础的电容器陶瓷.....	(318)
第二节	BaO-TiO ₂ 系陶瓷材料.....	(333)
第三节	铁电陶瓷和压电陶瓷.....	(334)
第四节	钛酸盐陶瓷.....	(339)
第五节	铌酸盐、钽酸盐及其它具有压电性的化合物.....	(349)
第十一章	尖晶石陶瓷.....	(351)
第一节	镁尖晶石瓷.....	(353)
第二节	铁尖晶石和具有磁性的其它化合物.....	(355)
第十二章	稀土金属和钇的铬酸盐.....	(370)
第一节	铬酸钪.....	(370)
第二节	铬酸钇.....	(372)

第十三章 难熔非氧化物	(373)
第一节 碳化物.....	(374)
第二节 氮化物.....	(380)
第三节 硼化物.....	(388)
第四节 硅化物.....	(388)
第五节 赛龙系统.....	(389)
第十四章 陶瓷复合材料和金属陶瓷	(391)
第一节 弥散型复合材料.....	(392)
第二节 纤维或晶须增强的复合材料.....	(398)
第三节 层状复合材料.....	(401)
第十五章 陶瓷涂层	(403)
第一节 气体火焰喷涂.....	(404)
第二节 爆燃喷涂.....	(405)
第三节 等离子喷涂.....	(405)
参考文献	(408)

第一编 工艺原理

第一章 原 料

按照陶瓷器的定义，所有制品都是从粉料状态开始的。所有的原料，都要经过粉碎后才用。但也有天然间就以粉状而出产的，也有块状而必先经粉碎方使用的。虽然例外的情形很多，但就一般而论，凡以粉状出产的原料，称为可塑性原料，而必须先经粉碎才能使用的原料，则称为非可塑性原料。制作陶瓷坯体时，需将各种粉状原料，予以均质地混合，混合比例则由调配比例来决定。最后调配好的材料称为坯土——必需使其能够成型。因此，配料虽具有烧成物所希望的性质，如果无法成形，也不能称为坯土或坯料。釉则不然，因无需成形，所以一般称为调合物。

第一节 可塑性原料

一、粘土与高岭土

可塑性原料，可用粘土和高岭土代表，这都是些矿物的混合物，因为颗粒非常细微，所以用普通显微镜无法观察其形态。高岭土必需用最新的实验方法，即 x -射线微观构造分析，电子显微镜及差热分析等，以进行定性和定量检定。

所谓粘土、高岭土，并非指粘土矿物本身而言。

粘土，是指“一般天然出产的微细铝硅酸质为主要成份的土状混合物，若将其粉末润湿时，则产生可塑性，待干燥后则呈刚性，再在相当高温烧成时，就成硬度如钢石的物体”。这定义仅指其性质，而未言及构成粘土的粘土矿物的种类。

高岭土，是指以高岭土矿为主要成份，烧后呈白色的粘土。高岭土又分残留高岭土（原生高岭土）和沉积高岭土（次生高岭土）二种，前者存在于岩石分解而高岭土化的原来的地方；后者则自分解位置，遭水流等搬运而沉积于另一地方。这时，其胶质性质较残留的显著，所以又称可塑性高岭土。

高岭土是一种主要由高岭石组成的纯净粘土。得名于我国江西省浮梁县的高岭村。因是生产陶器的良好原料，在陶瓷工业中俗称为瓷土，现高岭二字已成为瓷土学名。

1. 成因

粘土和高岭土，都是由长石的母岩（花岗岩、片麻岩、石英斑岩）经风化而成的。粘土是在沉积的地方发现的，也就是风化而分解的岩石，遭水搬运时自然地分级，最微细部分，构成浊流而运至沼泽区沉积，形成粘土层。粘土就是这样天然生成的，由于很多是和煤共同形成，因此，不单是腐败植物质，还有其它成分也会混入其中，此类不纯物有微粒的硅砂、氧化铁、石灰石及白云石等等。

可塑性极强的耐火粘土，几乎全在第三层发现。在煤纪的粘土非常硬，放在水中不易溃散，这称为页岩粘土及粘土页岩，在耐火材料工业中，用做瘠性料。所谓砖用粘土，则生成于各种地质年代。冲积层粘土，多用于制造陶器。

和粘土相对的，残留高岭土，是在母岩的位置上，自地表遭风化而成的。高岭土层的厚度只有10米左右。愈至内部，则未经风化的岩石愈多。沉积高岭土的情形，当迁移的距离较短时，其中夹杂的未分解的母岩碎片，虽不及残留高岭土之多，

但仍属不少。因此，必须经过风簸或水簸法进行精制，以积聚其中细微部分，用作陶瓷原料，这就是精制的高岭土。这种精制的方法称为水簸法。原生的高岭土称为原土，有时称原高岭土或生高岭土，是为了和烧后再使用的煅烧高岭土有区别而用此名。并非说明原先的高岭土有无精制。

水簸高岭土是将高岭土原土，在水中溃散，使粗粒沉积，取出悬浮部分，再经化学处理等，然后沉淀脱水经过干燥而得。因此，纯度较高，但与粘土比较时，因非常细微的胶质部分少，所以可塑性较差。同时烧结温度，干燥强度，烧成收缩等性质，均与粒子大小有关，因此，上述各值显出也比粘土的小。但是烧成色泽，一般都比粘土的明亮而近于白色。

2. 化学组成与矿物组成

通常大量用作陶瓷原料的粘土和高岭土，其主要成份是高岭矿物中之高岭石及偏多水高岭土，其理论化学组成的质量比为：

二氧化硅	SiO_2	46.54%
氧化铝	Al_2O_3	39.50%
结晶水	H_2O	13.96%

将其用相对分子质量除之而得其分子比为



因此，不管何种高岭土粘土，其氧化铝成份分析值不超过 39.50%。如果氧化铝超过此值，就是蓝晶石或以氧化铝为主成份的其它矿物。结晶水（分析表上称为灼减量或灼减）太少或过多时，也可以做相同的考虑。

用作陶瓷原料的高岭土在矿物学上有两种：含结晶水多的，即含有 $4\text{H}_2\text{O}$ 的管状高岭土，又称多水高岭土。我国典型的多水高岭土产于四川省叙永县，山西阳泉土中也含有大量的多水高岭土。有两个分子结晶水的则称为偏高岭土。

无论粘土或高岭土，自其成因推测时，不可能有纯的，亦即具有理论的化学组成的，通常都含某种程度的不纯物。此不纯物的种类及含量不同，它们的用途也将不同。

化学分析值，是将试料与碱金属盐加热熔化，然后将各离子以氧化物的形式，算出其值。所以无法了解到到底是单一矿物，抑或有其它氧化物伴生着，因此，以此化学分析物来判断性质，是不可靠的。粘土和高岭土中含氧化铁(Fe_2O_3)少的烧后呈白色，碱及碱土金属氧化物少的，其耐火度高，反之则在低温下即可烧结。氧化铝含量多的耐火度高，同时，一般地，其可塑性强。

碱金属氧化物(氧化钠 Na_2O ，氧化钾 K_2O)主要存在于长石及白云母矿物中，而碱土金属氧化物(氧化钙 CaO ，氧化镁 MgO)，则存在于石灰石，白云石，菱镁矿或混入有此类岩石之矿物中。

氧化铁呈种种状态的铁矿而混入粘土中，同时氧化钛也以矿物而混入所有的原料中。钛的化合物对陶瓷坯体的颜色，有显著的影响，不仅烧成的温度，窑内的气氛(氧化焰或还原焰)会改变它，并且还会影响到烧成温度范围，也就是坯体烧结时的温度范围。氧化钛原本白色，但和铁化合物同样因窑内气氛而变色。当钛与铁化合物共存时，在还原焰烧成时则变灰色。陶瓷器坯体呈现微青色，是因为在还原焰中烧成时，铁化合物盐熔在玻璃成分中，此时若有微量氧化钛混入，就会显示出灰色。氧化钛在氧化焰烧成时，就会变成带黄的色调，一旦有微量的铁化合物，即呈所谓象牙色。

蛙目粘土因在原土中含大量粗硅砂粒，润湿时象蛙目似地发亮的粒状而得名。用做陶瓷器原料的，都须经水簸后，收集粘土部分加以利用。木节粘土是指原土中含有腐烂的木片及泥煤等等的粘土。

粘土之中，尤其是可塑性强的可塑性粘土的组成，因产地

表1-1 我国粘土类原料的外观性状及化学成分

(A) 粘土原料的外观性状

序号	名称	产地	外观性状
1	界牌土 (大牌岭)	湖南衡阳界牌	白色, 粉红色, 软质高岭土, 游离石英含量较多
	(大鹅山)	湖南衡阳界牌	白色, 粉红色, 软质高岭土, 游离石英含量较多
	(四清水库)	湖南衡阳界牌	白色, 粉红色, 软质高岭土, 游离石英含量较多
2	苏州土	江苏苏州阳西	白色, 软质高岭土, 较纯
3	高州土	广东高州	白色, 软质高岭土, 含游离石英
4	临川高岭土	江西临川	粉红, 软质高岭土
5	明砂高岭土	江西浮梁高岭村	
6	星子高岭土	江西星子县	
7	洪江高岭土	湖南雪峰山	白色软质
8	宽城土	唐山市宽城县	米黄色, 硬质高岭土
9	紫木节	唐山市	紫色, 软质块状, 二次高岭土
10	大同砂石	山西大同	黑色, 硬质块状, 高岭土, 含碳多
11	碱干	河北唐山	紫黑色层状土块, 软质, 二次高岭土
12	三节土	河北唐山	青灰色, 半软质
13	四节土	河北唐山	青灰色, 半软质
14	水曲柳	吉林舒兰县	灰色, 软质粘土
15	碱石	河北唐山	灰黑, 硬质
16	紫木节	辽宁锦州	紫色, 软质
17	朔县土	山西朔县	软质, 深灰色
18	额敏土	新疆额敏县	
19	紫粘土	甘肃靖远县	紫色, 软质
20	黑干泥	甘肃安口	灰黑, 软质
21	黑坩土	陕西铜川	黑色, 硬质
22	煤层粘土	青海	
23	叙永石	四川叙永县	白色, 滑腻, 软质, 多水高岭土
24	栖霞山土	南京	多水高岭土
25	煤层粘土	四川东山	黑色, 硬质

续表1-1(A)

序号	名 称	产 地	外 观 性 状
26	阳泉土	山西阳泉	灰黑, 软质
27	煤层粘土	四川大邑	黑色, 块状
28	硬质粘土	四川威远	灰白, 灰黑, 软块状
29	煤碱石	四川威远	黑灰, 块状, 较硬
30	大方高岭土	贵州大方县	白色、淡绿、黄色, 块状
31	贵阳瓷土	贵州贵阳	淡灰色
32	普定瓷泥	贵州普定	淡黄色, 中等硬度, 水云母粘土
33	山高岭土	云南山县	白色, 软质
34	金马坑土	云南易门县	白色, 软质
35	丽江瓷土	云南丽江	白色
36	永胜粘土	云南永胜	
37	蟠龙瓷土	广西北流	白色、黄色, 软质
38	电白高岭土	广东电白	
39	黑粘土	福建	软质
40	介休土	山西介休	软质
41	复州粘土	辽宁复县	软质
42	烟台粘土	山东烟台	
43	福州白泥	福建福州	
44	坊子土	山东淄博	
45	紫木节	安徽淮南	
46	巩县粘土	河南巩县	

(B) 粘土原料的化学组成

序号	名称	化 学 成 分								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	灼减
1	界牌土 (大牌岭)	68.6	21.41			0.33	0.065	0.34	0.05	8.94
	界牌土 (大鹅山)	70.76	19.5	2.27		0.15		0.32	0.16	6.56
	界牌土 (四清水库)	53.62	30.43			0.42		0.23	0.22	10.19
2	苏州土	43.39	40.48	0.03	0.22	0.47	0.07	0.19	0.05	15.0
3	高州土	53.81	31.23			0.14		0.28	0.23	10.98
4	临川高岭土	46.57	36.29		1.57	0.17		1.03	0.27	14.64
5	明砂高岭土	50.61	34.92	0.97	2.70	0.64		0.42	0.06	9.90
6	星子高岭土	50.73	35.32	1.00	0.78	1.59		微	微	12.21
7	洪江高岭土	45.81	31.80	0.72		0.25		0.14	0.24	16.59
8	宽城土	57.45	32.01			0.34	0.07	0.27	微	10.52
9	紫木节	41.96	35.91	0.37		0.91	0.96	2.10	0.42	16.95
10	大同砂石	43.94	38.78			6.17	微	0.14	0.51	15.90
11	碱干	42.45	40.68			0.81		1.35	0.09	
12	三节土	43.06	39.29	1.35		1.66	0.20	0.65	0.03	14.25
13	四节土	48.53	33.30			1.76	1.61	0.58	0.08	11.53
14	水曲柳	57.47	28.63	0.63	0.16	1.34		0.05	0.22	10.30
15	碱石	44.92	39.03			0.65	0.72	0.97	0.08	14.27
16	紫木节	40.86	37.15			1.94		0.45	0.13	19.53
17	朔县土	35.66	41.76			2.12		1.27	1.53	
18	额敏土	44.85	35.85	1.07	2.7	0.53				10.76
19	紫粘土	44.7	37.0			0.20		0.81	0.42	14.9
20	黑干泥	52.49	33.38			1.0	0.8			10.0
21	黑坩土	42.61	36.26	0.10	2.7	0.16	0.51	0.20	0.14	
22	煤层粘土	56.92	29.34	2.52		0.98		0.95	0.83	8.41
23	叙永石	37.35	34.34	0.01		0.12	0.01	0.36		19.45
24	栖霞山高岭土	40.31	35.65	0.35	0.40	1.12		0.49	0.12	21.58
25	煤层粘土	44.50	34.61			0.65	0.48	0.25	0.19	19.76
26	阳泉土	47.61	35.06			0.28		2.79	0.32	11.80
27	大邑煤层粘土	42.3	37.45	0.14		0.60		0.45		18.95

续表1-1(B)

序号	名称	化 学 成 分								灼减
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	
28	硬质粘土	44.10	39.60			0.40		0.71	0.18	9.91
29	煤碱石	43.4	32.25	0.14	2.14	0.25		1.16	0.34	16.48
30	大方高岭土	43.36	35.40			0.50				17.55
31	贵阳瓷土	68.91	21.44	1.65		0.14		0.28	2.14	8.57
32	普定瓷泥	57.48	15.63	5.00	0.11	0.49		0.76	8.39	10.30
33	山高岭土	43.95	39.88		0.24	0.24		0.1	0.25	15.4
34	金马坑土	69.84	18.77		6.66	0.39		0.25	0.39	2.9
35	丽江瓷土	68.87	19.64		5.63	0.12	微	4.99	0.08	
36	永胜粘土	75.37	15.84	3.38	2.09	0.35		0.23	0.07	7.22
37	蟠龙瓷土	74.01	17.61			0.57		0.69	0.28	4.73
38	电白高岭土	47.0	36.16		2.90	0.36		0.35	0.11	13.23
39	黑粘土	53.84	29.94		10.5	1.13		0.45	0.31	13.28
40	介休土	44.6	37.03			0.64		0.90	0.31	13.28
41	复州粘土	44.60	40.10			2.70		0.50	0.30	14.79
42	烟台粘土	67.84	15.09			6.96		0.13	0.61	5.90
43	福州白泥	52.24	38.29			0.42		1.10	1.12	5.84
44	坊子土	56.13	22.64		0.20	2.47				13.67
45	紫木节	42.47	32.66		0.23	0.72	1.34	1.96	0.81	19.27
46	巩县粘土	45.14	39.60	1.30	0.76	0.86	0.97	0.64		

不同而有显著的差别，纯度最高的，其中高岭土含量可达90%左右。品质良好的粘土，其化学组成范围如表1-2所示。

粘土矿物的特征是层状构造，因此，每个晶体皆呈扁平状。高岭土的层构造，由八面晶体和四面晶体层组合而成。八面晶体层由氧和氢氧根离子构成，中间各有一个铝离子。氧离子的剩余的原子价与SiO₄的四面体，个别结合，在八面体层的氧侧，有四面体层占有其位置的状态。因此，各层中的氧离子与氢氧根离子，成为相对，所以，各层间就存在着结合力。

表1-2 高级可塑性粘土的化学组成范围

灼 减 量	
SiO_2	9~15%
Al_2O_3	45~61%
Fe_2O_3	25~39%
TiO_2	0.6~1.3%
CaO	0.6~1.8%
MgO	0~0.4%
K_2O	0~0.3%
Na_2O	0.4~2.0%
	0~0.5%

基本的四面体层，与八面体层的构造，如图1-1及图1-2所示。粘土矿物层格子构造，其模型图整理如图1-3所示。

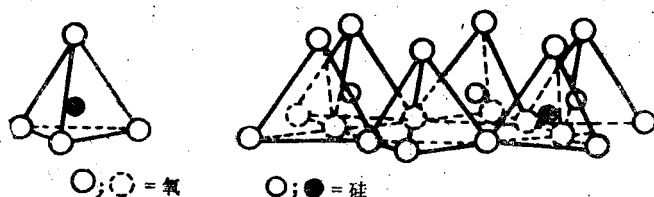


图1-1 硅氧四面体的单位构造与具有六方形网络构造的硅氧四面体层

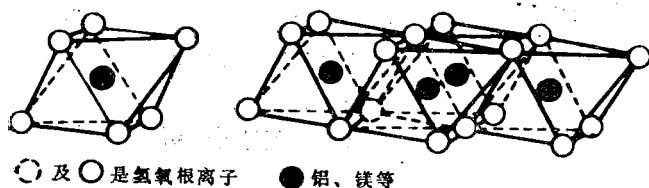


图1-2 单位八面体及单位八面体层

高岭石的层构造，用简单的方法写出如下：

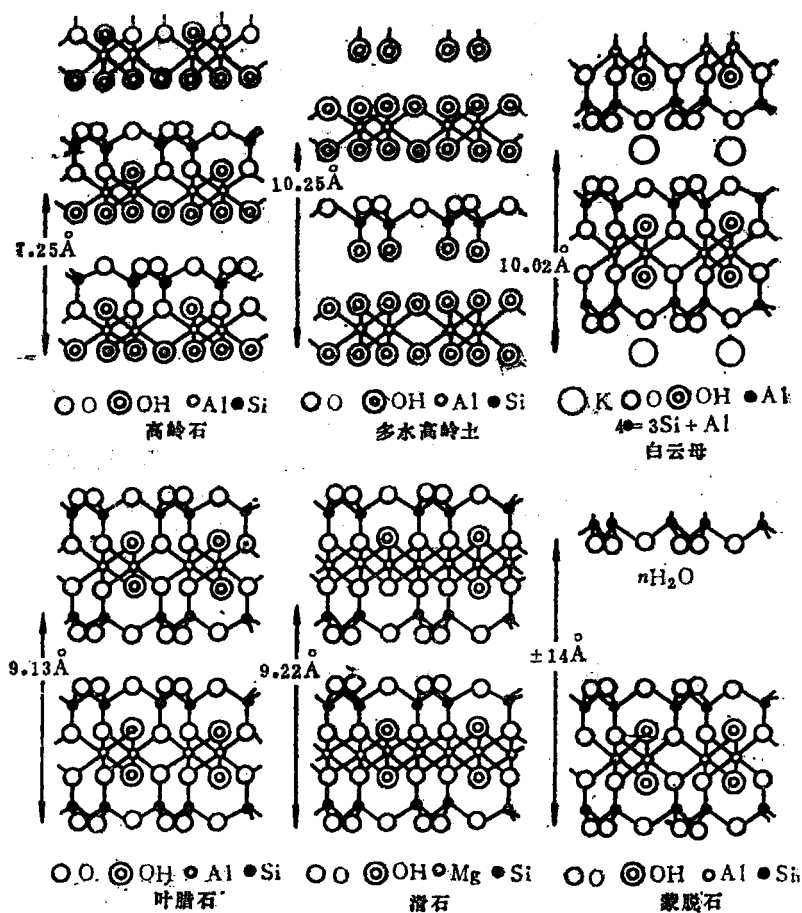


图1-3. 粘土矿物的层格子构造

