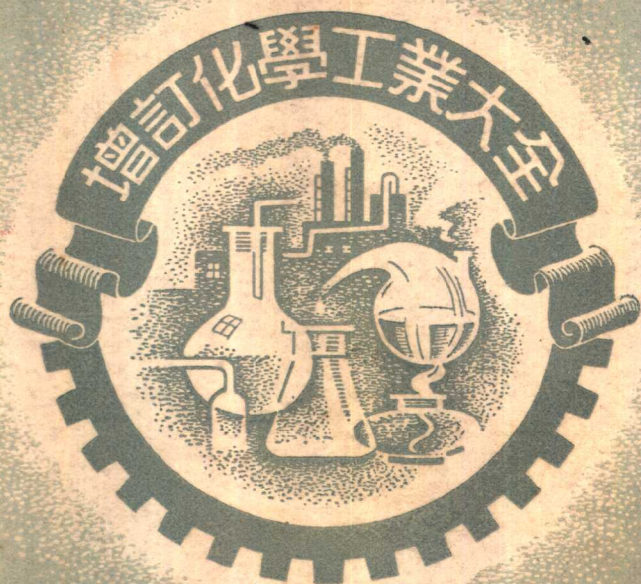




13

陶瓷及耐火物料工業



商務印書館

BBM86/06

增訂版附言

本書總輯原名“最新化學工業大全”，是我館於1935年冬，根據日本新光社 1933年版“最新化學工業大系”全書，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成為國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於1938年改訂一次，復於1943至44年間澈底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱為最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售缺，國內還有不少讀者需求這書，為配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及1938年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名為書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄒尙熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

商務印書館 1951年12月

增訂化學工業大全分冊總目

1. 化學工業概論（附工廠測定及操作自動化）
2. 化學工程學
3. 無機酸工業
4. 食鹽及鹼工業
5. 化學工業原料
6. 氮固定工業及肥料工業
7. 氣體工業及冷凍冷藏工業
8. 電池及電化學工業
9. 煤及煤氣工業（附燃料概論、煤之低溫乾餾工業、煤塔工業）
10. 石油及頁岩油工業（附土瀝青工業）
11. 人造液體燃料工業（附木材乾餾工業、酸性白土及活性炭）
12. 金屬冶煉及合金工業
13. 陶瓷及耐火物料工業
14. 玻璃及搪瓷工業
15. 水泥工業
16. 炸藥工業
17. 染料及染色工業
18. 油脂工業（附硬化油工業）
19. 肥皂及甘油工業（附脂肪酸及蠟燭工業）
20. 顏料及塗料工業（附樹脂及漆、油氈及油布）
21. 糖及澱粉工業
22. 釀造工業（附清涼飲料工業）
23. 食物滋養品及調味品工業
24. 橡膠工業
25. 皮革工業
26. 天然纖維及人造纖維工業
27. 塑料工業（附照相材料工業）
28. 造紙工業（附墨水工業）
29. 香料及香粧品工業
30. 藥物工業
31. 化學熱力學
32. 應用膠體化學
33. 分光化學及應用X射線化學
34. 接觸反應

目次

第一章 緒論 陶瓷器之分類	1
第二章 坯原料	3
第一節 坯原料之分類	3
第二節 黏土之成因及分類	3
1. 黏土之成因	3
2. 黏土之分類	4
第三節 長石質岩之半分解物	5
第四節 黏土之性質及試驗法	5
1. 黏土之夾雜物	5
2. 黏土之化學組成及礦物組成	8
3. 粉碎之難易及水壞時間	10
4. 細度	10
5. 可塑性	13
6. 泥漿	15
7. 乾燥性狀	16
8. 煨燒性狀	17
9. 耐火度	21
第五節 非可塑性原料	23
第六節 熔融原料	24
第三章 坯原料之粉碎及精製	26
1. 粉碎及篩過	26
2. 水篩	26
3. 電滲	26
4. 鐵分之除去	27
第四章 坯土之調製	29
1. 極粗製品	29
2. 舊法	30
3. 新法	30
第五章 成形	32
1. 練熟坯土之成形	32
2. 鑄坯	34

3. 乾式成形	36
第六章 修坯	37
第七章 乾燥	38
1. 收縮水	38
2. 氣孔水	40
第八章 釉	42
第一節 概說	42
第二節 釉之原料	42
第三節 坯與釉之適合	43
第四節 釉之種類	47
第五節 粉碎	49
第六節 施釉	49
第九章 化粧土	50
第十章 燒成	51
第一節 燒成之種類	51
第二節 窯、熱源及熱效率	51
1. 燒成目的之區別	51
2. 連續不連續之區別	51
3. 形狀之區別	52
4. 火焰接觸上之區別	52
5. 火焰方向之區別	52
6. 熱源之區別	52
第三節 裝窯	54
第四節 燒成法	54
第十一章 裝飾	56
第一節 顏色釉	56
第二節 結晶釉	58
第三節 釉下彩飾	61
第四節 釉上彩飾	62
第十二章 長石瓷器——坯	65
第一節 坯之組成	65
第二節 瓷坯原料及其他配合比	68
第三節 坯土之調製	69

第十三章 長石瓷器——釉	71
第一節 瓷釉之化學組成	71
第二節 釉式與燒成溫度	72
第三節 白雲石釉	76
第四節 原料、配合比、釉之調製及烘坯	76
1. 釉原料	76
2. 原料配合比之例	77
3. 釉之調製	78
4. 烘坯	78
第十四章 長石瓷器——燒成及彩飾	79
第一節 瓷窯	79
1. 橫焰式窯	79
2. 登窯	79
3. 圓窯	82
4. 方窯	83
5. 煤氣窯	83
6. 隧道窯	83
第二節 裝窯及燒成	86
第三節 瓷器之生成、微構造及強度	87
1. 瓷坯之耐火度	87
2. 瓷器之微構造	87
3. 瓷坯中之玻璃	89
4. 瓷釉之構造	90
5. 物理性	90
第四節 彩飾	91
1. 彩色坯	91
2. 化粧土	91
3. 顏色釉	92
4. 釉下彩飾	92
5. 釉上彩飾	93
6. 陶器照相	95
第五節 低火瓷器	95
第十五章 軟質瓷器	97
第一節 熔塊瓷器	97
第二節 骨灰瓷器	97
第三節 Seger 瓷器	97

第四節	新 Sévres 瓷器	98
第五節	無釉軟瓷器	98
第六節	英國堅薄瓷器	99
第七節	其他雜類	99
第十六章	缸器	100
第一節	耐酸缸器	100
第二節	家具及庖廚用缸器	100
第三節	裝飾用之缸器	102
第四節	精缸器	103
第五節	缸器窖	104
第十七章	粗陶器	105
第一節	陶器之分類	105
第二節	歐美之粗陶器	105
第十八章	精陶器	107
第一節	黏土質精陶器	107
第二節	長石陶器(硬質陶器)	107
1.	坯土	108
2.	成形及燒成	112
3.	釉	115
4.	釉下彩料及其彩飾	116
5.	衛生陶器	118
6.	耐火土質陶器	119
第三節	石灰陶器	119
第四節	陶質瓷磚	121
第十九章	瓦器	122
第二十章	特殊陶瓷器	123
第一節	滑石瓷器	123
第二節	高鋁氧瓷器或謨來石瓷器	126
第三節	鎂氧瓷器或堇青石瓷器	138
第四節	鈦質瓷器	130
第五節	剛石瓷器	132
[附]	參考書籍及雜誌	134

陶 瓷 工 業

第一章 緒論 陶瓷器之分類

通常用黏土或黏土與其他物質混合，成形後用窖燒成之製品，謂之陶瓷器。其表面常施以玻璃質之薄層，謂之釉（英 glaze，德 Glasur，法 glaçure，couverte）。釉以外之部分，謂之坯（英 body，德 Masse，法 pâte；用字體示英、德、法術語之區別以下仿此）。

法國 1844 年 Brongnairt 氏按陶瓷器坯質硬度及透明度之差異，發表一種合理的分類法。此為陶瓷器分類法之嚆矢。

Bourry 氏之分類法，乃根據坯之吸水性，將陶瓷器大別之為透過性物及非透過性物二種。瓦器、耐火製品及陶器屬於前者，缸器（stone ware，日本稱為炻器）及瓷器屬於後者。

Granger 氏將陶瓷器分為 1. 多孔質陶瓷器，a. 瓦器（terre cuite），b. 陶器（faïence）；2. 緻密質陶瓷器，a. 缸器（grès，stone ware），b. 瓷器（porcelaine）。

德國 德國方面，對於陶瓷器亦有種種分類法，以 Bruno Kerl 氏之分類法，最為著名，茲錄其大要如次：

（一）Tongut 斷面呈瓦狀，以舌尖試之，有吸着性，為多孔質不透明之物。

（1）建築材料 a. 非白色，如磚瓦之類；b. 白色，如耐火製品之類。

(2) 器具 a. 非白色, 如瓦器粗陶器之類; b. 白色, 如精陶器、電池、煙管之類。

(二) *Tonzeug* 斷面半玻璃化, 以舌尖試之, 無吸着性, 爲緻密不滲透之物。

A. 坯質缺乏透明性, 或僅稜角稍呈透明者。

(1) 建築材料 a. 非白色, 如透化磚(*Klinkerware*)之類; b. 白色, 如耐酸磚之類。

(2) 器具 a. 非白色, 如化學用品之類; b. 白色, 如缸器(*Steinzeug*)之類。

B. 坯質呈透明性者 (或稱爲 *Weisszeug*), 如長石質瓷器及軟質瓷器之類。

日本 日本自明治維新以來, 一般所採用之分類法, 大抵仿自法國。其分類法如次:

- | | | |
|------------|---|----------------|
| I. 坯質爲多孔性 | { | 未施釉器物……土器(瓦器) |
| | | 已施釉器物……陶器 |
| II. 坯質爲緻密性 | { | 坯質無透明性……炻器(缸器) |
| | | 坯質有透明性……瓷器 |

建築用陶瓷器及耐火製品, 固亦屬於陶瓷器類, 惟本篇係取狹義的解釋, 故從略。

關於陶瓷器之術語, 極不統一, 尤其在以某國術語譯爲他國語時, 易生錯誤。故讀有關陶瓷器之書籍、雜誌等時, 務須注意。

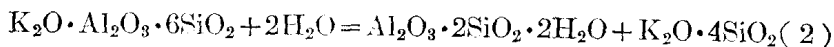
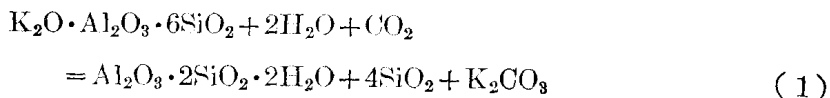
第二章 坯原料

第一節 坯原料之分類

製坯原料，大別之可分為三種：1. 可塑性原料；2. 非可塑性原料；3. 熔融原料。第一種原料通常為黏土，用作坯土(*body, Masse*)時呈可塑性。第二種原料其可塑性及收縮作用較少。第三種原料能生成玻璃，而燒成溫度則較低。天然原料中，多有混合此等二種以上而成者。

第二節 黏土之成因及分類

1. 黏土之成因 黏土(*clay, Ton*)係主成分為矽酸鋁及水之礦物聚合體。將其粉末潤濕，則生可塑性，乾後則呈剛性。燒以適度之高溫，則成透化(*vitrify*)之物。黏土因火成岩受自然力之作用，在變質生成物中，佔最大之部分。變質之主要原因，為風化作用，亦有屬於火山、溫泉之作用者。主要之長石質岩，如花崗岩、石英粗面岩、石英斑岩等，經變質作用，最後生成主成分為高嶺土之岩石，此種變化稱為高嶺土化。變化之原因，一般認為水及碳酸之風化作用所致。茲將鉀長石之分解，示其一例如次：



風化作用，有時以腐植酸(*humic acid*)、硫酸為主因。火山噴出之熱水蒸氣、硫化氫，及因氧化所成之硫酸、氟酸等，將岩石分解。溫泉(即由地中噴出之熱水)中亦含種種物質，使生變質作用。因溫泉之性質，先

將長石變成絹雲母(sericite)或葉蠟石(pyrophyllite),最後變成高嶺土岩或瓷土岩(kaolinite)。

2. 黏土之分類 黏土可大別爲二類,即殘留黏土(residual clay)及漂積黏土(transported clay)是也。前者爲留於母岩原位置之物,故又謂之一次黏土。後者爲移動之物,故又謂之二次黏土。殘留黏土一般缺乏可塑性;漂積黏土一般可塑性甚強。

黏土之名稱甚繁,其中多有定義不明瞭者。

(1)高嶺土(kaolin, *Kaolin*) 此爲中國高嶺土之傳訛語。又稱爲瓷土、陶土等。英語之陶土(china clay),亦卽此意。高嶺土之主體,爲瓷土岩(kaolinite)。其礦物組成爲 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。用顯微鏡視之,通常可見少量瓷土岩結晶,或完全不見。據最近X射線研究之結果,用顯微鏡不能辨出結晶之高嶺土,及高級二次黏土,大部分仍屬瓷土岩所構成。

高嶺土中呈特徵之物爲瓷土岩。dickite 或 nacrite 之關係甚少。二者雖與瓷土岩同一組成,但物理性不同。又如 anauxite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等組成不同之礦物,有時亦構成高嶺土。

高嶺土屬於一次黏土,其經過水簸之物,粒子通常尙粗,而可塑性弱,優良品經燒成後,色呈純白。Zettlitz 高嶺土(有可塑性)與英國陶土等,皆其著名者也。

(2)球土(ball clay) 此爲英國之術語,美國亦常用之。此種黏土,粒子微細,含有有機物,爲二次黏土中最純粹者,供製白色陶瓷器之用。上等品燒成後略帶淡灰色。其他視品質之優劣,可供耐火製品、缸器、陶器、建築用品等製造之用。

(3)耐火土(fire clay) 英語“fire clay”之意義,係指含融劑之量較少之漂積黏土,通常爲伴煤層而產出之物。遼東之復州土,山東之煙

台土，朝鮮平壤附近所產之耐火黏土，均屬於此類。耐火土燒後呈黃褐色乃至赤褐色，主要用途爲作耐火製品之原料。他如耐火度低者，可供建築用品、缸器、粗陶器等之製造。美國對於耐火土之分類，有下列各種：shale, plastic fire clay, surface clay, flint fire clay, diaspore clay, nodular fire clay。

(4) 缸土(stoneware clay) 缸土爲缸器之主要原料，較耐火土含熔劑多，可塑性強。燒色有淡灰、淡黃者，但以燒後呈赤、赤褐、黑褐色者較多。粗陶器及瓦器之製造，亦可用之。

(5) 低級黏土類 壤土〔壩埤(loam)〕、砂質頁岩、黃土、冰河土等品質極不純之黏土，可供建築用品、粗陶器、瓦器等之製造。

第三節 長石質岩之半分解物

石英粗面岩(liparite)、安山岩(andesite)等之分解物，可作陶瓷器之原料。此等分解生成物中含有絹雲母、葉蠟石及高嶺土岩。又含多量鹼質(alkali)，或爲分解中間物，或雖分解完全而含多量矽酸者，其物理化學的性質，一般與高嶺土不同。例如第1表(見第9頁)中天草石之成分，約爲黏土質27%，石英52%，長石21%。其物理性亦與此混合物相似，故不得稱爲高嶺土。至於長石之分解過程中之物，常可認爲熔融原料之一種。

第四節 黏土之性質及試驗法

1. 黏土之夾雜物 Zettlitz 高嶺土之水簸物，雖極純粹，然其中除石英、雲母、長石等之母岩分解物外，並含硫化鐵礦、硫酸鹽、碳酸鹽、有機物等。最上品中所含高嶺土岩之量，亦僅91~95%而已。茲將夾雜物之種類及影響，略記於次：

石英、長石 後述。

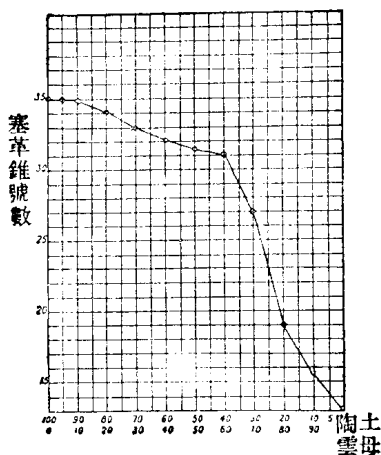
雲母 爲一種熔劑，第 1 圖表示白雲母 $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 之作用。

鋁氧(舊稱礬土) 有時爲水鋁氧(hydrargillite) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ，水鋁石(diaspore) $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 等之形態，能增加耐火度。

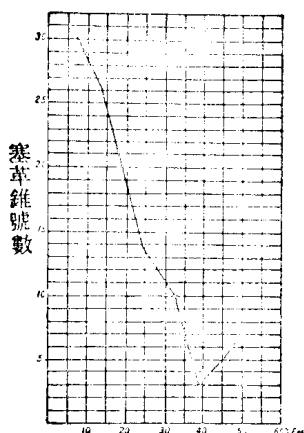
鐵化合物 鐵之主要化合物，

常由黃鐵礦、白鐵礦、菱鐵礦、褐鐵礦及其他含鐵礦物混雜存在。鐵使黏土着色，色之變化，因燒法及其他成分而異。且對於黏土之耐火度，發生影響(第 2 圖)。

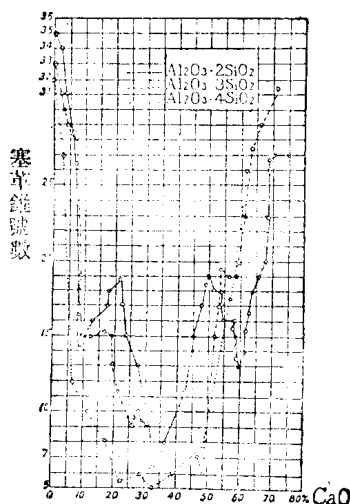
鈣化合物 黏土中之鈣化合物，有碳酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、鈣長



第 1 圖 高礬土、雲母混合物之耐火度



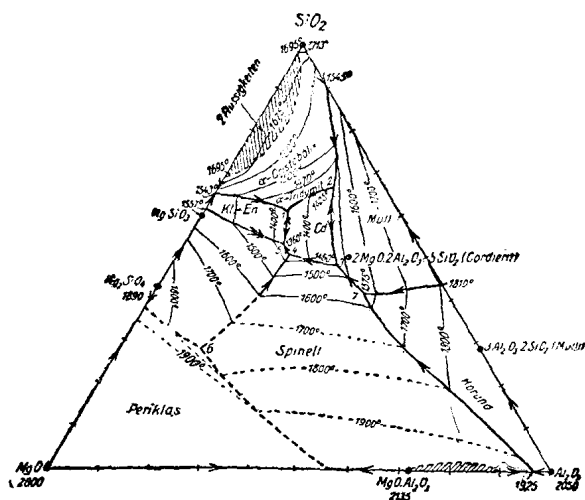
第 2 圖 FeO 對於 $Al_2O_3 + SiO_2$ 耐火度之影響



第 3 圖 高礬土石英混合物 $Al_2O_3 + 2 \sim 4 SiO_2$ 中加入 CaO 時之耐火度

火度（第 7 圖），
且與鐵化合而現黃
色。

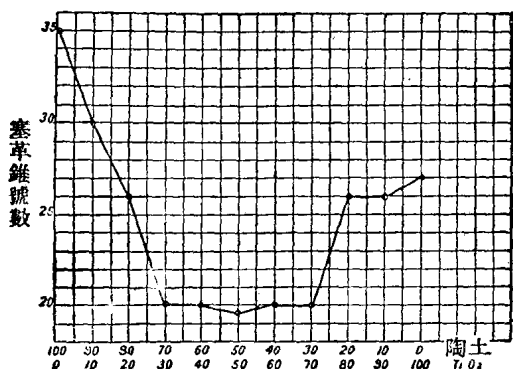
硫化化合物 黏
土中硫化化合物之狀
態，為硫化鐵礦類
及硫酸鹽。前者易
生黑色礦渣；後者
在燒成中分解尚未
完了，透化之際，發
生氣體而膨脹。



第 6 圖 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系

錳化合物 極
易降低黏土之耐火度，且使着色。

有機物 能增加黏土之可塑性，燒成之際，常殘留於燒成體中，現



第 7 圖 高嶺土與 TiO_2 混合物之耐火度

不良之色。

鈣及鉀化合物 兩
者常含於黏土中。氣孔
質燒成品中，易殘留可
溶性鈣酸鉀及少量鉀酸
鉀。

2. 黏土之化學組 成及礦物組成

化學組成 化學組
成可用全分析之結果表示之。第 1 表乃例示黏土及類似物之化學組
成。

第1表 黏土及類似物之化學組成

原 料	成 分		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	灼熱 減量	總計
朝鮮慶尙南道河東高嶺土	45.57	38.64	0.45	0.65	0.09	0.19	0.67	13.87	100.13		
Zettlitz Kaolin	45.47	38.05	1.00	0.23	0.25	0.42	0.41	14.12	100.05		
英國陶土	46.50	38.35	0.81	0.45	0.37	0.53	0.23	12.81	100.05		
英國 ball clay	51.54	32.49	1.59	0.13	0.15	3.29	1.04	9.99	100.22		
日本天草石	77.74	16.68	0.60	0.44	0.38	2.38	0.54	3.31	100.08		
日本伊賀島木節土	55.51	28.29	2.16	0.60	0.55	0.69	0.03	12.55	100.39		
*1. 蘇州土	42.26	34.84	0.31	0.75	0.91	0.17		20.64	99.88		
2. 福州白泥	52.24	38.23	0.42	1.10	1.12			5.84	99.01		
3. 無錫石塘山白泥	51.21	38.33	0.99	0.04	1.04	0.88	痕跡	6.87	99.36		
4. 彭城碱石	50.41	32.72	0.80	0.81	0.90			14.08	99.72		
5. 棲霞山龍骨土	31.46	37.20	1.60	0.45	0.70	2.50		26.34	100.25		
6. 江西星子高嶺土	51.64	32.08	1.54	0.84	0.31	2.03		11.21	99.61		
7. 祁門黏土	70.89	21.42	1.36	0.66	0.55	0.84		3.71	99.43		
8. 江西餘干瓷土	69.16	18.24	1.10	2.41	1.29	2.90	1.05	2.34	98.49		
9. 江西三寶蓬瓷土	70.41	18.40	1.56	2.64	0.44	4.10		2.24	99.78		
10. 江西貴溪瓷土	71.28	20.11	1.54	1.19	0.40	2.52		2.78	99.82		
11. 南京棲霞山白土	42.44 TiO ₂ 0.01	41.23	0.48 MnO 痕跡	0.58	0.09	0.16		15.85	100.84		
12. 南京棲霞山白土	26.10 TiO ₂ 0.03	39.57	1.48 MnO 0.01	1.93	0.26	3.08		28.63	101.09		
13. 江西瓜子	72.91 TiO ₂ 0.06	16.82	1.34 MnO 0.07	0.44	0.45	4.58		2.84	99.51		
14. 湖南醴陵瓷土	64.66 TiO ₂ 0.90	26.31	0.51	0.35	0.33	3.09		4.87	101.02		
15. 山西榆次縣孟家井黏土	45.20	37.80	0.60	0.40	0.30	0.60		15.50			
16. 山西榆次縣孟家井黏土	44.80	39.40	0.40	1.00	無	0.90		14.30			

*〔譯者註〕 1~7 原料之成分，見前中央工業試驗所工業中心第四卷第一期，1935年。

8~10見前江西工業試驗所工作報告第一期，1934年。

11~14見前中央研究院，中央陶瓷試驗場工作報告第一期，1930年。

15~16見前山西工業試驗所第一次報告書，1917~1928年。

礦物組成 欲知黏土中之礦物組成，可用示性分析 (rational analysis) 方法試驗之。即黏土中加入濃硫酸，加熱後，其中高嶺土分解為硫酸鋁及矽酸，殘渣用鹼及鹽酸更番洗滌，以除去分解物，先行秤量由長石、石英所成之殘渣，次定殘渣中氧化鋁之量，則可知正長石及石英之量矣。黏土質 (clay substance) 之量，可由黏土與長石石英之差計算之。黏土中常有可溶於濃硫酸之夾雜物。長石及雲母類亦有可溶於濃硫酸者，其溶解程度，則視粗細如何而異。石英之粒子愈微細，亦稍溶於鹼中。因此黏土之礦物組成，寧由全分析之結果計算之。例如視鉀作正長石之成分，視鈉作鈉長石之成分，視鈣作鈣長石之成分，視鎂作蛇紋石 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之成分，視氧化鐵作褐鐵礦 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之成分，以計算之，其他關於示性分析尚有種種改良方案。

3. 粉碎之難易及水壞時間 水壞時間 (rate of slaking) 之測定，可用黏土 (完全通過 144 孔 cm^2 篩) 及砂石 (完全通過 1600 孔 cm^2) 之等量混合物試驗之。

4. 細度 通常黏土愈細，愈富於可塑性，收縮率亦大。粉細度可用篩或水簸比較之。

篩別法 取乾燥黏土 50 g.，加多量之水，滴入苛性鈉飽和液 1~2 滴，加熱使之完全崩壞。次用每 1 cm^2 4~10,000 孔之試驗篩，或 U. S. Standard Sieves, Tyler Standard Sieves 等篩別之。

淘析法 應用篩別法，如細度在 4900 孔 cm^2 以上時，篩別頗費時間，篩亦易損傷。故細粒之定量，可用淘析法 (elutriation analysis, 或稱水簸分析法) 行之。此法有 Schöne 氏, Schulz 氏等之淘析器。

Schöne 氏淘析器 此器由淘析本管、補助管、刻度壓力管 (piezometer) 及水槽所成。水槽內之水，經補助管流入本管中。更由刻度壓力管下部 45° 角頂處直徑 1 mm. 之小孔流出 (第 8 圖)。水流之速度，由