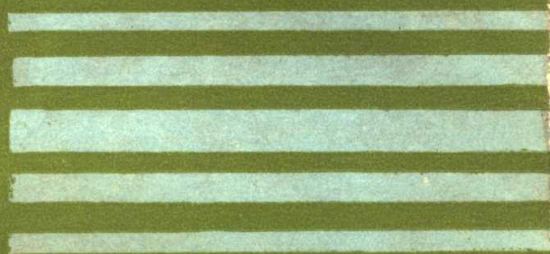


陶瓷基础



- [日] 橋本謙一 滨野健也 著
- 陈世兴 译
- 张维翰 校

轻工业出版社

陶 瓷 基 础

〔日〕 橋本謙一 著
濱野健也

陈世兴 译
张维翰 校

輕 工 业 出 版 社

内 容 简 介

本书内容着重陶瓷基础理论介绍 是本广泛联系生产实际而又注重系统叙述理论知识的专业书。

书中前半部, 涉及陶瓷科学领域中的最新科研成就, 特别从原子结构的最新概念讲起, 系统介绍了陶瓷原料有关的理论知识。书的后半部则广泛联系陶瓷生产实际叙述了干燥、烧成等过程中的理论性问题。

本书系由日本当代陶瓷科学家引用大量国际陶瓷技术文献, 又结合个人研究成果写成, 很适合我国从事陶瓷科研、生产和教学的专业人员学习参考。

セラシックスの基礎 橋本謙一著

陶 瓷 基 础

【日】橋本謙一 濱野健也 著

陈世兴 译

张维翰 校

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米1/32 印张: 13 字数: 324 千字

1986年10月 第一版第一次印刷

印数: 1—6,000 定价: 2.90元

统一书号: 15042·1989

译 者 的 话

随着科学技术的发展，陶瓷材料的应用范围日益广泛，对于陶瓷材料的研究也日渐深入。我国陶瓷材料的科研、生产和应用已取得很大成绩，但是在科研和生产中仍有一些问题未能顺利解决，这恐怕与陶瓷基础理论的掌握不无关系。

“陶瓷基础”这本书运用晶体化学、矿物学和物理化学的理论对原料、泥浆、成形、干燥和烧成过程进行了理论性研究。掌握这些理论，对于目前科研、生产中存在的问题的解决将会有所帮助，所以我不揣学浅，在工作之余花了数年时间将此书译出，奉献给陶瓷界同行们。

由于我的专业知识和日语造诣不深，尽管做了很多努力，仍不敢草率献稿。故请轻工业部李国桢高级工程师、西北轻工业学院沈骥良教务长、贺国瑞讲师和轻工业部设计院张滨安助理工程师审阅了译稿。根据所提意见作了初步修改，以后又请庄柄群教授对全书进行了审核，在晶体化学、技术名词和译文等方面提出了很多宝贵意见。最后又请通晓日语和专业的张维翰高级工程师根据庄教授的意见，对照原文把全部译文进行多次修改，并与出版社专业编辑和有关同志共同审定了全部译稿。各位老前辈对本书的出版付出了长时间的辛勤劳动，我在此衷心表示感谢。

此外，由于原著是由桥本谦一（已故）和滨野健也二位专家根据大量参考文献稿合编写的，前面有些章节过于简单而后面有些章节又太繁琐，读者难免有不易了解之处，为此，将所有参考文献附录于后，以利读者查阅。本译文难免有错误之处，希读者提出批评指正。

陈世兴 1984年5月

原 序

今后，工业和科学的进步可以说要取决于金属、陶瓷和高分子材料的进步。在这些材料中，陶瓷材料几乎包括了元素周期表中所有元素的组合物，所以其性质是多种多样的，它是今后发展最有希望的材料。如果由陶器开始计算，陶瓷则具有一万年以上的悠久历史，以经验为基础而积累了相当丰富的技术，但是，其基础理论的系统化却并不充分。近年来对于陶瓷材料的要求更高，因而，对其基础理论问题必须解决。从这一观点出发，本书从晶体化学到烧成工艺，系统而概括地阐述了陶瓷工业所必须的基础理论。本书前部由橘本谦一先生编写，书未写完，而作者仙逝；后半部由本人接着编写，难免有欠妥当之处。（下略）

滨野健也

1975年8月

目 录

陶瓷 (ceramics) 的含义	(1)
第一章 Si-O化学键	(3)
1-1 元素的等电子数系列	(3)
1-2 克拉克 (Clark) 数	(4)
1-3 硅	(4)
1-4 化学键的类型	(5)
1-5 由电子密度分布判断化学键	(6)
1-6 原子散射系数	(7)
1-7 晶格结构因数	(8)
1-8 晶体结构的傅立叶 (Fourier) 解析	(8)
1-9 晶体的等电子密度线	(9)
1-10 Si-O 键的等电子密度线	(10)
1-11 氢原子	(12)
1-12 电子壳层结构	(14)
1-13 类氢原子的矢径函数	(14)
1-14 矢径分布函数	(15)
1-15 角函数	(16)
1-16 2p轨道	(17)
1-17 杂化轨道	(18)
1-18 Si-O化学键的离子性	(19)
参考文献	(21)
第二章 硅石	(23)
2-1 配位多面体	(24)
2-2 正多面体	(24)
2-3 正四面体、正六面体和正八面体	(26)
2-4 用纸板模型表示正多面体的排列和堆积	(27)

2-5	配位数	(28)
2-6	硅氧四面体	(28)
2-7	单组分系 SiO_2	(29)
2-8	石英	(30)
2-9	鳞石英	(34)
2-10	方石英	(35)
2-11	球体的最密堆积	(35)
2-12	双正四面体的顺式构型和逆式构型	(37)
2-13	W石英	(38)
2-14	硫方石英 (Melanoflogite, 黑火石)	(39)
2-15	热液石英 (Keatite)	(40)
2-16	柯石英 (Coesite)	(40)
2-17	超石英 (Stishovite)	(41)
2-18	维特隆 (Vitron)	(42)
2-19	Si-O-Si键角	(43)
2-20	结构子 (Structon) 及其数量法则	(44)
2-21	石英的比重和折射率	(45)
2-22	SiO_2 - BeF_2 的模型关系	(46)
2-23	单组分系 AlPO_4	(47)
2-24	有关离子晶体的鲍林通用规则	(48)
	参考文献	(50)

第三章 硅酸盐

3-1	氧化物组成式	(52)
3-2	硅酸盐连锁的中间性	(54)
3-3	硅酸盐晶体结构的分类	(54)
3-4	四面体结构共用系数	(58)
3-5	正硅酸盐	(59)
3-6	鼓型 (双四面体) 硅酸盐	(60)

3-7	环状硅酸盐	(61)
3-8	链状硅酸盐	(63)
3-9	硅酸铝	(64)
3-10	Al_2SiO_5 三种形态的晶体结构	(65)
3-11	常压下的 Al_2O_3 - SiO_2 二组分系	(66)
3-12	硅线石与莫来石	(70)
	参考文献	(73)
第四章	长石与准长石	(75)
4-1	长石的分类与多种类型	(75)
4-2	岩浆分化反应系列中的长石	(77)
4-3	具有层状结构的长石	(80)
4-4	透长石的晶体结构	(81)
4-5	Al^{3+} 的氧配位数	(85)
4-6	(Al、Si) 的有序排列及无序排列	(86)
4-7	长石中含有的有机物和氮化物	(86)
4-8	类长石矿物	(88)
4-9	准长石	(88)
4-10	霞石	(89)
4-11	继承置换 (同型离子置换)	(90)
	参考文献	(91)
第五章	层状铝硅酸盐	(92)
5-1	八面体层	(93)
5-2	用模型说明八面体层与四面体 层的接合	(95)
5-3	云母与长石的关系	(97)
5-4	云母的晶体结构	(100)
5-5	云母的多型	(103)
5-6	水云母	(104)
5-7	绢云母	(105)

5-8	伊利石	(106)
5-9	表示配位置换的组成式	(107)
5-10	海绿石	(108)
5-11	绿泥石	(111)
5-12	黑云母、水黑云母及蛭石	(111)
5-13	须藤石	(112)
	参考文献.....	(113)

第六章 粘土矿物的晶体结构..... (115)

6-1	粘土物质	(116)
6-2	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系	(116)
6-3	高岭族矿物 (Kandites)	(119)
6-4	高岭土	(119)
6-5	高岭石的多型	(120)
6-6	高岭土生成前的风化反应系列	(122)
6-7	长石-云母-高岭土之间的平衡关系	(123)
6-8	高岭土生成的自由能	(124)
6-9	由粉碎而引起的高岭晶体的破坏	(125)
6-10	叶蜡石	(126)
6-11	有可逆性解吸水的粘土矿物	(126)
6-12	多水高岭	(126)
6-13	蒙脱石	(128)
6-14	$\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系	(129)
6-15	滑石	(130)
6-16	蛇纹石	(130)
6-17	石棉	(131)
6-18	假层结构	(132)
6-19	坡缕石 (palygorskite).....	(133)
	参考文献.....	(134)

第七章 粘土悬浮体和泥浆..... (136)

7-1	粘土颗粒的生成	(136)
7-2	粘土物质与示性分析	(137)
7-3	粘土的粒径	(137)
7-4	粘土的粒径分布	(138)
7-5	对数正态分布直线	(138)
7-6	粘土的比表面积	(140)
7-7	粘土与胶体	(143)
7-8	无定形粘土矿物	(144)
7-9	粘土颗粒与胶团	(145)
7-10	粘土悬浮体的动电现象	(146)
7-11	粘土颗粒的电泳 (cataphoresis)	(147)
7-12	粘土悬浮体的电渗析	(148)
7-13	粘土酸与氢粘土	(149)
7-14	粘土悬浮体的中和曲线	(150)
7-15	单一离子粘土的制备	(152)
7-16	双电层	(153)
7-17	粘土的离子交换	(156)
7-18	粘土的阳离子交换能力	(157)
7-19	粘土悬浮体的凝聚	(158)
7-20	电解质凝聚作用的规律	(160)
7-21	凝聚体的沉降	(161)
7-22	粘土悬浮体的表观粘度	(162)
7-23	氢离子浓度引起的表观粘度变化	(163)
7-24	添加电解质引起的表观粘度变化	(164)
7-25	粘土悬浮体的浓度与表观粘度之间的 不连续点	(165)
7-26	粘土悬浮体的流化	(166)
	参考文献	(167)
第八章	粘土的可塑性	(170)

8-1	可塑性与易碎性	(170)
8-2	可塑性的成因	(171)
8-3	可塑界限	(171)
8-4	可塑性与粘土-水系统的蒸气压曲线.....	(172)
8-5	流变学	(173)
8-6	应力-应变图.....	(174)
8-7	应力-应变速度图.....	(174)
8-8	流动-变形试验模型.....	(176)
8-9	可塑性的评定	(177)
8-10	粘性流动与塑性流动	(178)
8-11	粘土-水系统的流动性状.....	(178)
8-12	粒径引起的流动性状的变化	(179)
8-13	添加电解质引起的流动性状的变化	(180)
8-14	水量引起的屈服值变化	(181)
8-15	压入和压缩引起的可塑变形	(182)
8-16	粘土的拉伸试验	(184)
8-17	粘土的荷重-伸缩曲线.....	(185)
8-18	由生粘土的拉伸-压缩所产生的滞后曲线.....	(186)
8-19	扭曲试验	(187)
8-20	生粘土反复扭曲的滞后曲线	(188)
8-21	滞后曲线的合成	(190)
8-22	相对于可塑性的阿斯特布里 (Astbury) 模型	(192)
8-23	布拉本德 (Brabender) 可塑计.....	(193)
8-24	成形速度与可塑性	(195)
8-25	用林赛斯 (Linseis) 图判断可塑性.....	(195)
	参考文献.....	(196)
第九章	粘土坯料的脱水、干燥和吸湿.....	(198)
9-1	加压过滤脱水	(198)

9-2 达尔西 (Darcy) 法则及渗透性常数的	
单位达尔西.....	(199)
9-3 扩散脱水	(201)
9-4 泥浆注入速度	(202)
9-5 干燥的三个阶段	(204)
9-6 干燥速度	(205)
9-7 干燥龟裂	(206)
9-8 干燥的体积收缩和线收缩	(207)
9-9 干坯强度	(208)
9-10 干坯的气孔率和孔径分布	(209)
9-11 干坯的应变贮存	(211)
9-12 给湿干燥	(212)
9-13 喷雾干燥	(213)
9-14 干粘土的吸水量	(214)
9-15 粘土的润湿热	(214)
9-16 根据吸湿性辨别粘土矿物	(215)
参考文献.....	(217)
第十章 粘土矿物的加热变化.....	(219)
10-1 加热变化的试验方法.....	(219)
10-2 热性能试验法.....	(220)
10-3 高岭矿物加热时的结构变化.....	(224)
10-4 其他粘土矿物加热时的结构变化.....	(242)
参考文献.....	(248)
第十一章 脱水机理和脱水动力学.....	(252)
11-1 脱水机理.....	(252)
11-2 脱水的动力学.....	(261)
参考文献.....	(269)
第十二章 莫来石的定量和莫来石化的动力学.....	(272)
12-1 莫来石的定量测定法.....	(272)

12-2	莫来石的生成动力学	(276)
	参考文献	(280)
第十三章	陶瓷坯体烧成反应和烧结现象	(283)
13-1	陶瓷坯体烧成时产生的主要变化	(283)
13-2	陶瓷坯体烧成时的平衡状态及动力学	(285)
13-3	烧结现象	(287)
13-4	高温下固体中的物质传递机理	(289)
13-5	烧结过程的区分	(293)
	参考文献	(295)
第十四章	烧结模型和烧结速度公式	(296)
14-1	烧结模型	(296)
14-2	初期烧结机理和速度公式	(302)
14-3	中、后期烧结速度公式	(323)
	参考文献	(330)
第十五章	影响固相烧结的主要因素	(332)
15-1	包括在烧结速度公式中的因素	(332)
15-2	气泡和晶界的作用	(336)
15-3	盐类的分解及其煅烧条件的影响	(340)
15-4	母盐种类和制备条件的影响	(344)
15-5	杂质和添加剂的影响	(347)
15-6	烧成气氛对烧结的影响	(355)
15-7	贮藏期间气氛对粉末试料的影响	(361)
15-8	粉碎效应	(363)
15-9	经爆炸冲击波处理而产生的影响	(366)
15-10	稳定状态对烧结的影响	(366)
15-11	试体成形压力的影响	(369)
15-12	试体堆积程度的影响	(370)
15-13	烧成时加热速度的影响	(372)
15-14	烧结时加压的影响	(374)

15-15 影响固相烧结的因素小结.....	(376)
参考文献.....	(378)
第十六章 存在液相时的烧结.....	(384)
16-1 液相烧结条件及其分类.....	(384)
16-2 液相烧结的驱动力.....	(386)
16-3 重新排列过程.....	(388)
16-4 溶解-沉淀过程	(390)
16-5 聚结过程及液相烧结的后期阶段.....	(394)
16-6 影响液相烧结的因素及其他问题.....	(396)
参考文献.....	(398)

陶瓷 (ceramics) 的含义

ceramic 一词, 本来是形容词, 但近来也当作单数普通名词使用, 具有陶器 (pottery) 和其他的含义。因而, 具有复数形式的抽象名词——ceramics, 意味着陶瓷器 (pottery and porcelain) 制造工学。希腊语中的陶器是keramos。据说此词最早出现在荷马的叙事诗《伊里亚德 (Iliad)》中。在该诗中有这样的句子: “伊里亚德被捆绑并躺在坚固的 keramos 中达三月之久”。这里的keramos, 大概是指砖筑的牢狱^[1]。

如从印欧语系(indo-germanic=indo-european)查找 keramos 的出处, 要追溯到梵语的“烧成”(car)。此词的广义解释始于1822年英国首次制造出硅石砖时, 从那时开始把硅石砖包括在ceramic之中。日本明治初期创造了“窑业”一词, 它包括了所有烧成制品。目前国际十进位图书分类法中的第666类, 日本只用“窑业”一个词就可概括, 而在其他国家则需使用glass and pottery等。

现将666类中下列各项与狭义ceramic, 即与陶瓷器(666.3/.6)的类似或有关联的情况简述如下(有些是很勉强的):

玻璃(666.1)——从原料中含有碳酸钠(可溶盐)这一点来看, 与陶瓷器大不相同, 但从制品是由硅酸盐构成的这一点来看, 与陶瓷器(铝硅酸盐)多少有些共同之处。

搪瓷(666.29)——与陶瓷器的釉有相似之处。

砖(666.7)——所有原料的质量虽然比陶瓷用的原料低, 但都使用粘土, 这一点与陶瓷有共同之处。

耐火材料(666.76)——只在不使用熔剂这一点上与陶瓷器不同。在特殊耐火材料中包括: 只由一种氧化物构成的材料, 以

[1] 见每章末尾参考文献, 下同。

及碳化物、氮化物、硅化物构成的材料，直到碳制品。非氧化物陶瓷(non-oxide ceramics) 统称为ceranox。

水泥(666.94)——在加入粘土进行烧成这一点上，与陶瓷器相似，但将烧成物粉碎而做成制品这一点上，又与陶瓷器大不相同。在原料中数量占一半以上的石灰，从陶瓷器的角度来看是属于异质成分。

如将窑业改称为粘土工业(tonindustrie)，不能包括玻璃。

如称为硅酸盐工业，则不能包括单一氧化物，铝酸盐、碳和碳化物

如称为应用矿物学，因不能写入烧成工序，容易与石材工业混淆。

窑业的特征，正如梵语“car”的含义，有烧成工序（最低温度为 $1000^{\circ}\text{F}=540^{\circ}\text{C}$ ＝热线的可视界限），而且不以达到金属的还原反应为主要之点。因而窑业制品是以阴离子（主要是 O^{2-} ）为骨架，其间隙中配置着小的阳离子这种材料。这里所说的材料是指利用其机械强度的物质，它与利用于化学反应的药剂有所不同，是不易溶解也不易挥发的材料。有的材料在光和电场的作用下会产生物性变化，利用这种物性变化时，称为功能材料，它与支承荷重的结构材料有所区别。新型陶瓷有一半属于功能材料。顺便说一下，在国际十进位图书分类法暂缺的666.4项中，应将新型陶瓷列入。但目前的实际情况是新型陶瓷正处于发展阶段，尚不能掌握其全貌。总之，窑业是利用烧成方法制造无机非金属制品的工业，窑业理论可解释为陶瓷学。

第一章 Si-O化学键

1-1 元素的等电子数系列

原子是由原子核(带正电荷)和围绕原子核沿轨道旋转的电子(带负的单位电荷)所构成的。轨道电子总数与原子序数相同。

在元素中,最为稳定的惰性气体元素(He、Ne、Ar、Kr、Xe)没有价电子。但当前,后邻位元素的原子分别接受和除去电子时,则生成阴阳离子,从而形成等电子数系列,例如Ne(原子序数 $Z=10$)的邻位元素形成各具10个电子的下述系列。各离子的大小如图1·1所示。将此称为Ne(氖)的等电子数系列(isoelectronic series)。

Z	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	N ³⁻	O ²⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	P ⁵⁺
离子半径A		1.32	1.33	1.60	0.98	0.78	0.57	0.39	0.35

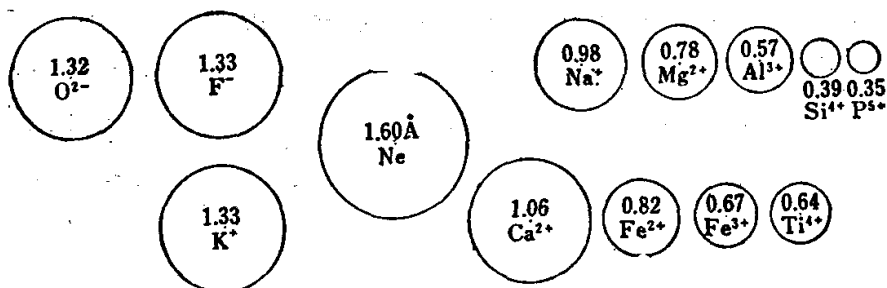


图 1·1

不仅单元素离子有等电子数系列, SiO_4^{4-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 等氧化物离子也有等电子数系列。