

陶 瓷 类

专 题 情 报 资 料

第6344号

(陶001号)

陶瓷用泥浆的性能及其控制

· 内 部 资 料 ·

建 筑 工 程 部 技 术 情 报 局

1 9 6 3 年 12 月

目 录

泥浆注型的理論与实践	(2)
各种电解质对粘土稀释的实质	(8)
在陈腐过程中泥浆注浆性能的变化	(12)
泥浆性能的实用控制	(21)
泥浆的干燥处理对注浆性能的影响	(30)
特殊泥料的注浆成型	(32)
对建筑卫生陶瓷制品产生裂紋原因的研究	(40)
注浆法中的石膏模及其性能对坯体注成的影响	(46)

泥浆注型的理论与实践

要制备令人满意的注型用泥浆不是一件简单事^[1]。实际上，泥浆的重要变数很多，如解胶盐的类别和数量、粘土和水所带的阳离子和阴离子的种类和数量、混合效率和强度、搅拌时间、泥浆湿度、有机物质的种类和含量等等，使问题复杂化了。因此，不得不制定一些方法来试验泥浆的性质，以预测它在注型操作中的性能。

无机解胶剂

在瓷器注型中用得最多的解胶电解质是苏打灰、含水苏打和各种硅酸钠^[2]。苏打灰是无水的碳酸钠，含58%的 Na_2O ，而含水苏打是碳酸钠的加水化合物，仅含21.7%的 Na_2O 。碳酸钠溶于水时按下式水化：



并产生弱的碱性。含水苏打水化情况与此同，但硅酸钠的情况比较复杂。过去知道^[3]，当硅氧和钠氧比超过2:1时，水玻璃在水溶液中形成聚合硅酸离子，而不是过去所想象的生成 HSiO_3^- 。新制备的3.32:1硅氧钠氧比的分子量是325，虽然它的分配情况尚未明了。

Na_2SO_4 、 NaCl 或 KCl 等中性盐会使硅酸离子聚合^[3]，这可能是通过 Na^+ 作为结合剂实现的。但稀释沉淀时发生再度溶解。两价金属盐也引起聚合，但这些沉淀极难溶解。苏打灰也会使聚合硅酸阴离子聚合，而强度不如中性盐。

McDowell^[4]比较了作为解胶剂的各种模数硅酸钠的可溶性硅酸盐，他指出硅越高时，解胶能力越强，而在分散性越大时的流动性越大。这些发现表明了，硅酸钠作为解胶剂主要在于形成了聚合硅酸胶体离子^[3]。除了以不溶性硅酸盐的方式除去多价的起胶凝作用的阳离子外，胶体粒子显然还有起保护胶的作用。

多年来，瓷器注型用的泥浆同时采用苏打灰和硅酸钠来解胶。有些工厂里这两种盐是分开加入的，而在另一些厂中则将它们按固定比例作为复合电解质采用。通常把硅酸钠看成是泥浆的硬化剂，而苏打灰是软化剂。因为由硅酸钠形成的聚合硅酸盐胶体离子

受苏打灰影响，至少苏打灰的软化作用部分是由硅酸盐胶体被降低所致。

从理论^[5]上看，由于在解胶过程中由碳酸盐生成的多价金属盐的溶解度比硅酸盐的大，所以碳酸钠作为一种解胶剂，其作用不如硅酸钠。在采用硅酸钠的情况下，反应进行得较为彻底，从而获得较大的流动性。但Schory^[6]先加苏打灰，后隔一定时间再加入硅酸钠时，却获得最高的流动性。先加硅酸钠后加苏打灰，或者同时加，则多得到粘稠的泥浆。

有机物质和它的解胶作用

球粘土带来的褐煤在适当条件下，能转变成胶体形式，它和硷金属生成盐类^[7]。在水溶液中，有机物质生成带负电荷并起着保护胶体作用的胶体粒子。pH值降低到5左右时，这些有机粒子变得不稳定而强烈地被较细的粘土粒子所吸附，只有用某些氧化处理或再次提高其pH值时才能把它们除去。

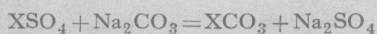
对各种含天然褐煤的球粘土的检验表明，就粘土中有机物的外观看，互相间差别很大。有些粘土中有机物质几乎全是被吸附的腐植酸衍生物（humate variety）；在另一些粘土中却都是一块一块的，此外有些粘土中则两者兼而有之。块状褐煤的性质变化也很大；有的硬而脆、断口呈贝壳光泽，另一些很软、象木头一样。已知道，褐煤越接近“煤化”^[8]，它对溶解碱的反应就越不敏感。并且还要注意，在空气中存放会造成褐煤的氧化，使在低pH值^[9]时的溶解度变大。

存在有机物时，影响泥浆解胶的可能因素很多。譬如，没有或者只有很少量的腐植酸被吸附，而有机物煤化强烈时，就不能期望苏打灰能产生很多的有机胶体。被吸附的腐植酸含量高，则硅酸钠或甚至是氢氧化硷所造成的弱硷性也能使它电离，而发挥保护胶体的作用。很强的硷，如苛性钠或苛性钾^[10]，能侵蚀乃至煤化不完全的褐煤，虽然程度上自然是随煤化程度而异。因此，从理论上说，根据所含褐煤的种类和数量的不同，在形成强烈解胶到粘稠的分散泥浆的过程中最初加入的苏打灰可能起各种不同的作用。

硫酸盐

曾指出^[7]，为了制取满意的卫生器注件，在注型泥浆中控制一定量的胶凝剂是重要的。文献中常以“可溶盐”、“可溶硫酸盐”或“硫酸盐”提及这些胶凝物。实验证明，按 SO_4^{2-} 相等的条件，在泥浆中加入不同的硫酸盐，并不是都产生同样的解胶作用和注型性能的。

值得辩论的是，如Schofield和Samson^[16]曾作过的那样，硫酸根离子本是一个解胶能力弱的阴离子，而不全是象Johnson和Norton^[12]所述是一种胶凝阴离子。Schofield等曾强调指出，通常被看成是胶凝剂（如 SO_4^{2-} 和 Cl^- ）的阴离子仅在低 $\text{pH}(<5)$ 值时在解除带正电边缘电荷上起解胶剂作用，而 OH^- 不仅在低 pH 值时能中和边缘正电荷，在 pH 值较高时，也能造成强的净边缘负电荷。结论可能是，与Johnson和Norton相同，阴离子形成了由选择性强的 OH^- 至选择性低的 SO_4^{2-} 的Hofmeister序（译者注：其排列与物理化学中的感胶离子序相当）。或者要争论象 Cl^- 或 SO_4^{2-} 这样的阴离子是受限制的解胶剂，它们的存在仅使羧离子的生成减少，就使：

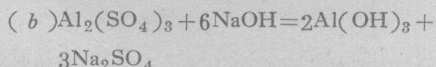
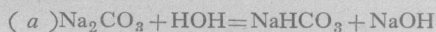


代替 $\text{HOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$

这样，可溶性硫酸盐限制了可用于解胶的羧离子量。

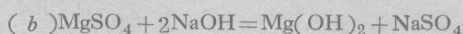
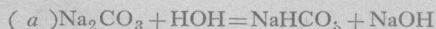
与硫酸离子或氯离子一起的阳离子的类别对决定泥浆的絮凝作用（或者说是抗解胶性）极为重要。在理论上，起胶凝作用的盐可有絮凝剂的作用，大小与阳离子价数的方次成比例；例如两价阳离子的胶凝能力10倍于一价阳离子，而三价阳离子的则百倍于一价的。但实际上，这不一定按理论上那样发生，因为阳离子的作用可能有些干扰。

假设在泥浆中加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 以抑制解胶作用。再进一步引入 Na_2CO_3 作为一部分解胶剂，出现的反应如下：



这就是说，三价Al离子以不液性氢氧化物的形式被约束起来了，它在硫酸盐中的位置被Na离子所代替，从而失去胶凝能力。

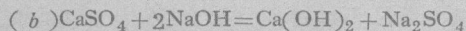
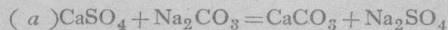
另一方面，若加入 MgSO_4 ，则是：



但是，此时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解性相当好，它比 $\text{Al}(\text{OH})_3$

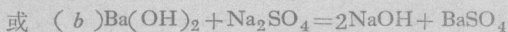
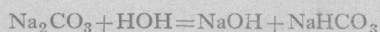
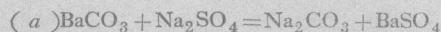
能提供更多的胶凝阳离子；所以在这情况下， MgSO_4 是比 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 更有效的胶凝剂。

加入 CaSO_4 作胶凝剂，最初作用可能不如 MgSO_4 显著，但长时间作用后，絮凝作用较大。尽管 CaSO_4 溶解度小于 MgSO_4 ，它迟早总要和解胶剂发生下列反应：



产生相当多的 Ca^{++} 。在Hofmeister序（ Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Sr^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Al^{+++} , H^+ ）中， Ca^{++} 位于 Mg^{++} 之下，所以它的胶凝作用强一些。

很多生产者当发现注型质量不佳时，泥浆里硫酸盐往往比某一特定值高。硫酸盐来自水中或球粘土中。在上述情况下，习惯上是用 BaCO_3 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 使变成不溶性 BaSO_4 以去掉 SO_4^{2-} 。在泥浆中加入 Ba^{++} 作用如下：



$\text{Ba}(\text{OH})_2$ 是比 BaCO_3 作用快的盐，其理由是：（a）在任何情况下，由 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 所产生的 Ba^{++} 比 BaCO_3 多得多，因为后者溶解度较小（从而去掉 SO_4^{2-} 也就快些）；（b） BaCO_3 、 Na_2SO_4 和 HOH 间反应产生的 NaHCO_3 有使反应逆转的趋向；（c） $\text{Ba}(\text{OH})_2 - \text{NaOH} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 反应结果形成较高的 pH ，它反过来使较多的有机物质分裂成为有机胶体。在比较 BaCO_3 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的作用时，观察到似是而非的情况：以 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 处理的泥浆流动性比配入 BaCO_3 的好，但在最终泥浆中有较多的 SO_4^{2-} 。采用褐煤时，曾表明它们含有大量硫酸盐，它们是在较高 pH 下被浸渍出来的。以 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 处理本来已含有较多 OH^- 的泥浆，比用 BaCO_3 使 Na_2SO_4 再转变能使褐煤被分裂得更彻底，并形成更多更细的腐植酸钠。结果是在 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 处理过的泥浆中剩余较多的 SO_4^{2-} ，流动性反而好些。

泥浆稠度的测定

一般，采用试验泥浆承受剪切力的方法测定它的流动速度以求得它的解胶程度。通常采用流动和电解质量关系曲线来表示某种坯料的解胶作用。

图1所示管子是一种流出式粘度计^[12]。用手指堵住小孔，倾入刚搅拌的泥浆至满，放开手指，立即开动秒表，记录流出100毫升的时间。以秒数表示的流动时间对按干料计算的解胶剂百分率作图如图2曲线。测定流动时间，并渐增电解质加入量，可得出象

A、B的曲线。

解释解胶曲线资料时，必须仔细。配料A和B間唯一的差别是配料A在解胶前加入了0.03%的CaSO₄。注意这两曲线形状上的不同：配料B的曲线比A的倾斜得更陡一些。A的注型良好(G)范围是0.25至0.31%，而B约为0.15~0.17%。假定以配料A为标准，确定在0.25~0.13%解胶剂时的流动时间为控制的依据。若某种原因使CaSO₄含量降低而使曲线变得象B那样。则37.0秒的流动时间对B来说不能代表制得良好铸件的情况，因为远落在软的区域中。

在配料A和B的情况下，所有困难在于流动总时间相同时，两者触变性和分散程度都不相同。触变性的泥浆能够存在于很大范围的能量级中每种能量级与一定的斥力—吸力结构的特殊程度相联系。泥浆承受高剪切力时，它以某种特殊的速度移动，但在剪切力减小时，泥浆移动得就慢一些，即若泥浆承受某些恒定的剪切力时，会出现一种结构，这种结构形成的速度恰好为剪切力造成的破坏速度所抵消。对配料A和B任取的37.0秒流动时间可以发现：最初的20cc，B流得较A快，但液头进一步减小时（即剪切力减小）A就流得比B快。这说明在低量级时，配料B比A形成结构快一些。检验这些曲线表明，在37秒时配料A比它粘度最低时间短4秒，而B则在其最低流动时间以上约8秒。换句话说，A的剪切触变性比B小。

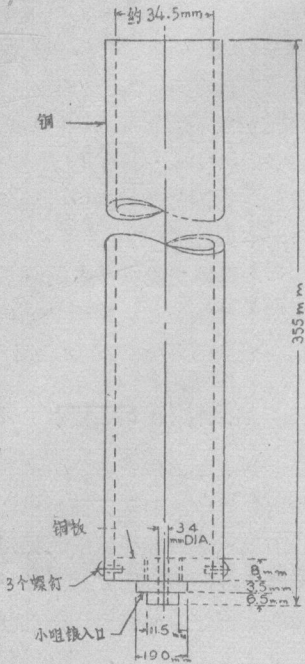


图 1

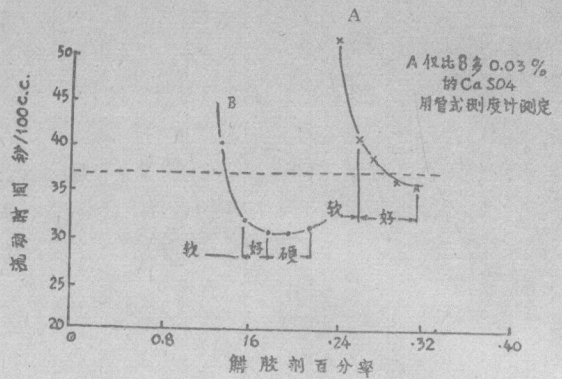


图 2

Shearer^[13]认为需要找一种方法来测定这种性质，并设计了一种图3所示的流动管。这种装置不仅能提供流动时间数值，同时也测量在触变性形成结构时剪切力的减小情况。用这种管试验较稠的牛顿液体（甘油或油类），则第一、第二和第三段的流动时间准确地相同。察看这管可见这些间隔因液头的逐个减低而逐渐地减小。若液体有触变性形成结构的倾向，则试验时第三段的流动时间比第一段长一些。触变性越强则时间差越大。

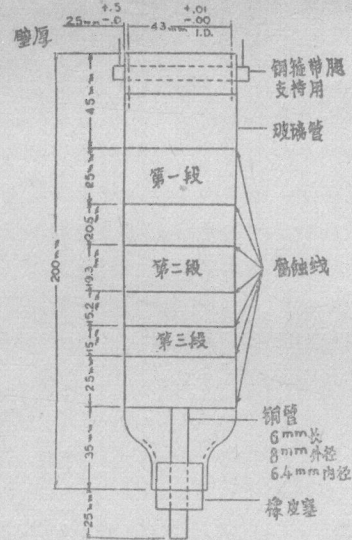


图 3

将配料A和B在不同点时第一、三段流动时间作图，得到图4所示的成对曲线。已知A的注型良好范围在0.25至0.31%电解质之间，在这范围内第一、三段时间差是0.8~1.2秒。0.28%电解质时，第一、三段时间差约为0.3秒。通过这个配料A注型良好范围的中点所作水平线与B的一对曲线交于一点，此点上第一、三段时间差在2.0秒以上。应注意到这远落在软泥浆范围外。仅当时间差达到或小于1.0秒时，注型才

能良好。用这种方法得到的Shearer结构形成值应用得还不普遍。每当改变配方时，就要对新坯料在各种条件下进行研究，重新确定适应新坯料注型情况令人满意的結構形成数值。

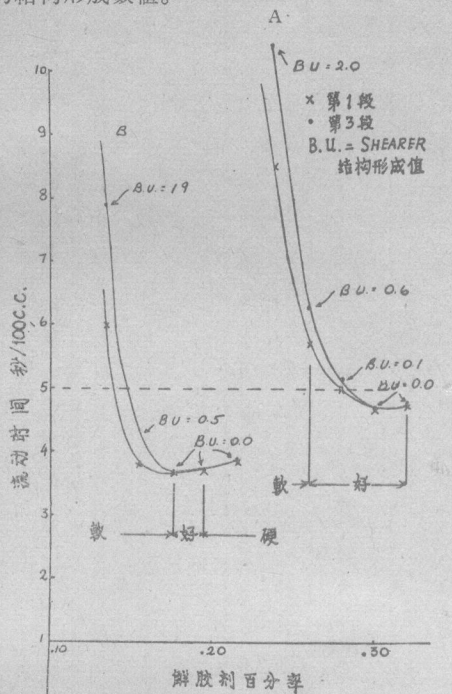


图 4

談到粗粒子坯料（即粘土胶体含量低）而且所制备泥浆固体含量高时，有时会遇到第三段时间比第一段時間短的情况。这常发生在正当或超过解胶程度最高点的时候，并且同膨胀性有关。在第一段剪切力較大时，膨胀性使流动速度减小；当剪切力减小时，膨胀的抗流动性减弱，使泥浆流动得快些。

尽管Shearer塑性計能反映一些泥浆在剪切力增减时的情况，并指出将这种泥浆用于注型时可能产生的结构类型，但它一点也說明不了靜置时溶胶的快慢。時間触变性可用Gallenkamp、Brookfield、Stormer、Mcmichael 等型粘度計測定。即把粘度計的悬鍾浸沒在泥浆中一定時間后，測定鍾对泥浆或浆对鍾迴轉时（对迴轉）的阻力。图 5 数据取自 Mcmichael 粘度計，刚搅拌过的泥浆放在粘度計的杯中，浸入 3/4 吋的鍾，使泥浆陈化适当時間（本例分別用 0 和 6 秒），然后观察杯迴轉 43 轉/分 时 扭 力 絲 的 最大 扭 轉（角）。

注意，通过 A 泥浆注型良好范围中心所引水平线与 B 的相交点远落在軟注件区外。新泥浆（0 分钟）和陈化过（6 分钟）的泥浆在触变性上的变化可代表坯料的時間触变性。采用这些数据时也要仔細。在 A

泥浆条件下，适合注型的时间触变性值是 69、51、29 和 20，但对 B 来说，59 的时间触变性已在軟范围之外，而 22 仅在适于注型的危險边缘。总之，A 曲线的形状（长、緩慢地趋向最大解胶）与 B 曲线相比較（陡的降落至解胶不足）与图 4 和图 6 的相同。

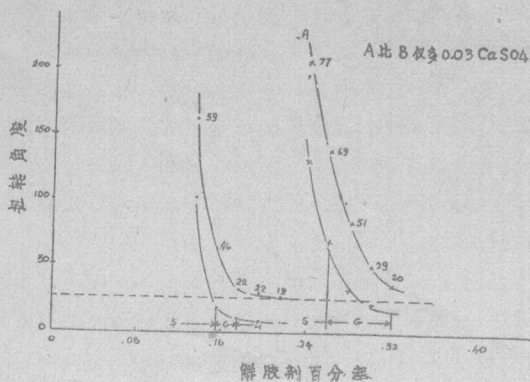


图 5

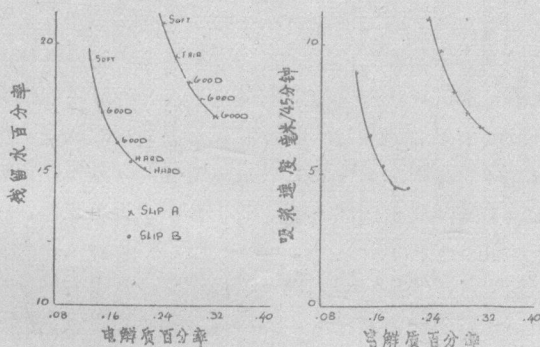


图 6

Slip—泥浆；Soft—軟；Good—好；Hard—硬；Fair—尚可

注型质量

流动和形成溶胶的测量，仅当它們与实际注型性能相連系起来才有意义。注型操作要求泥浆具有两种性质：（1）坚牢性，在适当应力作用下无过份变形；（2）足够的可塑性，以便于脫去模芯和适于加工。剩余泥浆須从注件上流得快，并流得淨，留下的硬化部分沒有“挂着”的泥浆。

在决定一种泥浆是否适于注型，除了依靠有經驗人的判断外，还没有其他办法。这些人用整块注件或将泥浆在石膏板上滴注的方法来判断泥浆质量。操作人员几乎不变地割开注件或由大注件中切出小块，用手指捏揉它。这就是所谓的“感觉試驗”。

在确定标准的注型性质后，就建立稠度的測定和控制泥浆配料的范围。以后就根据測定的結果繪制泥

浆配料的控制图。这种控制图是很可靠的。图4的A、B曲线的形状看来还有些意义——A泥浆至少有两倍于B的注型良好范围，从这点看显然，A泥浆由于某种原因比B泥浆要好一些。

图6表示不同的A、B泥浆（参考图4）注件的残留水值和厚度。残留水即当注件在空浆后隔一定时间脱模时，注件（按干料计算）中所保持的水量。吸浆速度（译者注：原文为Castingrate，意即坯体在模壁上的集积或成长速度，俗称吃浆速度或吸浆速度）可以用许多种不同方法来表达，但都可表示为，注型一定时间内泥浆形成注件的量。本例中，以在45分钟吸浆内的坯厚（毫米计）表示之。

显然，注件保持着一定量的残留水分的方式与注件的坚牢或柔软是有关系的。很清楚，额外的0.03% CaSO_4 存在，操纵了注件中结构形成的方式，而使A泥浆能在B泥浆相当于软注件的水分时成为坚牢的。用硫酸钙来控制结构也可以使注型速度快一些。

这个例子清楚地说明，在悬浮体的粒子相互接触并形成固体结构之前，注浆成型并不单纯是悬浮体的简单脱水过程。在这种特殊情况下，一种坯料的吸浆速度由于相当小量的硫酸钙存在而增大1/3。以瓷土代替一部分球粘土也可能使吸浆速度增大同样多，但坯体的干燥强度和塑性性能不佳，有损于工艺过程。

曾作过一个研究^[7]，由某工厂取一种未经调整的卫生器注型用泥浆进行一系列试验，变动它的有机物和可溶硫酸盐的含量。最初往泥浆中加入定量的含水苏打，随后加入充分的硅酸钠，搅拌一定时间，使泥浆具有良好的流动性。进一步的调整都用硅酸钠。部分泥浆逐步加入硅酸钠解胶，并测定每个点的流动时间、吸浆速度、残留水和注件质量。将流动时间和调整用电解质作曲线图，注型良好范围也标在图上。另一部分泥浆用过氧化氢去掉有机物质，第三部分用 BaCO_3 去除 SO_4^{2-} ，第四部分同时去掉有机物质和 SO_4^{2-} 。解胶曲线和注型良好范围如图7所示。注意除去 SO_4^{2-} （曲线3）怎样使曲线1的形状发生改变。完全除去有机物大大地增加电解质的需用量（曲线4），而同时除去有机物质和 SO_4^{2-} ，使曲线降落得更急剧（对比曲线1和2）。引入预先消解过的褐煤和一些 CaSO_4 于有机物和无硫酸盐的泥浆中，结果和原来泥浆极为相似（对比曲线1和5）。

泥浆的温度和注型

泥浆和模型的温度是决定注型质量和速度的重要因素。最近这方面的研究^[14]结果可归纳如下：

（1）在泥浆的温度提高时，粘度降低，解胶范围变大。

（2）虽然暖热的泥浆粘度比冷泥浆的低，但暖泥浆吸浆却更快一些（有时快25%）。

（3）用暖泥浆（如110°F）、冷模型（70°F以下）则放浆困难，注件的牢固度减低。

（4）若模型温度保持在80°~110°F范围内，则甚至用冷泥浆注型情况仍然良好。

（5）若泥浆保持在90°F范围内，并解胶至注型范围的硬注件区则可用冷模子。

（6）其他因素不变时，泥浆温度和解胶程度的调节应以模型温度为依据。

在不同条件下的注型性能也不同，其原因可能与Dietzel和Mostetzky^[15]发现的水通过泥浆、注件和模型的扩散过程有关系。我们推想在较高温度下水的粘度降低，水通过石膏模的流动加速。如模型是冷的，则水被冷却而扩散速度降低，甚至使用暖泥浆注成型也受妨碍。我们也倾向于认为水通过泥浆和注件扩散的加速，是由于水的粘度被降低所致。

结论和建议

1. 显然，碳酸钠对粘土—水系统泥浆的解胶作用是有点异常的，鉴于它已广泛用作解胶剂，今后应多注意。

（1）在完全没有有机物和 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等离子存在的情况下，苏打灰可用作离子交换反应中 Na^+ 的来源，它把粘土中的胶凝阳离子（如 Ca^{++} ）去掉。同时提供发展表面负电荷所需的 OH^- 。

（2）然而，在有硫酸根、氯根和可能的氢根离子时，苏打灰的解胶效力被降低，是由于 Na^+ 被转变为效力弱的中性 Na_2SO_4 ， NaCl 或 NaHCO_3 。根据质量作用定律， NaHCO_3 有逆转 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HOH} = \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$ 这水化反应的倾向。中性盐仅仅产生由粘土置换 OH^- 的阳离子或防止它们的吸附。

（3）曾见到苏打灰有使硅酸钠的聚合硅酸阴离子有附聚的趋势，这就使它的解胶效果减弱。看来，按固定比例采用苏打灰—硅酸钠电解质是一个本身就自相矛盾的做法。如果没有非解胶性阴离子的存在，苏打灰仅破坏硅酸钠的保护胶体；苏打灰的配合量越高，则硅酸钠的效力越弱。

（4）硫酸根或氯根的存在，对硅酸胶体都产生破坏作用，因为这时苏打灰转变成硫酸钠或氯化钠，它们之中任何一个都能比苏打灰更强烈地使聚合硅酸阴离子聚合。

(5) 泥浆里的有机物质对泥浆有不同程度的解胶作用。譬如, 有机酸, 在pH值相当低时是可溶性的, 而由苏打灰所产生的弱硷性使它很容易地转变成保护有机胶体。甚至硅酸钠也能引起腐植酸离子的生成。褐煤本身不能电离, 但在很高的pH值时变为胶体粒子, pH值越高, 转变越完全。很容易理解, 加入苏打灰和硅酸钠的次序是极为重要的。复合的电解质可能在使褐煤的转变和有机酸的电离方面效果差一些。先掺入苏打灰, 使在加入任何硅酸盐之前起作用, 这是利用有机酸改善流动性最有效的途径。

(6) 由于苏打灰的软化效应可能随所含阴离子的种类和数量、有机物质的种类和含量、以及所用的硅酸钠种类和数量而复杂化, 它应仅用于泥浆制备的最初阶段, 用量足以提供所要求的有机酸量。在任何情况下, 不应在泥浆中加苏打灰作最后调整。

2. 泥浆的注型质量决定于当水被模型吸去和溶胶化作用开始时, 坯料中所含有的粘土胶粒和这些粒子所产生的结构类别。泥浆的稳定性(静置时的溶胶化程度)取决于极小颗粒间互相吸引的自然力和由下列因素存在而抵消吸引力之间的平衡。

- 1) 粘土胶粒上的电荷
 - 2) 保护胶体
 - 3) 有效水和粘土胶体表面积的比例
 - 4) 非解胶作用阴离子的存在
 - 5) 胶凝阳离子的存在
3. 使粘土胶粒密切结合所形成结构的种类取决于脱水时泥浆的稳定性被保持的程度。稳定性高时(多

量的有机胶和加硅酸钠时), 粒子实际上不得不趋于相接触, 形成牢固的注件。另一方面, 溶胶化迅速的泥浆形成仅脱去小量水的注件。由泥浆到注件需要经过急剧的转变, 而采用下列方法制备, 根本上稳定的泥浆就能使它最圆满地实现:

- 1) 最初加入苏打灰将有机物质分裂成保护胶体
- 2) 以硅酸钠调整
- 3) 若解胶曲线的形状倾斜得过陡, 则加入 CaSO_4 或 MgSO_4 修正之
- 4) 如曲线过分收敛, 则加入有机的泥浆调节剂。

参 考 文 献

- [1a] A. L. Johnson and F. H. Norton, 《Fundamental Study of Clay; II, Mechanism of Deflocculation in the Clay-Water System》, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 24, № 6, PP 189~203 (1941).
- [1b] R. K. Schofield and H. R. Samson, 《Flocculation of Kaolinite Due to Attraction of Oppositely Charged Crystal Faces》, Discussions Faraday Soc., Vol. 18, PP 135~145 (1954).
- [2a] J. G. Vail, Soluble Silicates Vol. II Chapter 6, PP. 86~93, Reinhold Publishing Corp, New York, 1952, 669 PP.
- [2b] A. E. Currier 《Influence of Sodium Silicate Composition on its Behavior with Sodium Carbonate as a Casting Slip Deflocculant》, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 26, № 2, PP 67~73 (1943).
- [3] R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Chapter II. Cornell University Press, Ithaca, 1955, 324 PP.
- [4] G. J. McDowell, 《The Effect of Various Sodium Silicates and Other Electrolytes on Clay Slips》, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 10, № 4, PP 225~239 (1927).
- [5] A. L. Johnson and F. H. Norton, 《Fundamental Study of Clay; II Mechanism of Deflocculation in the Clay-Water System》 J. Am. Ceram. Soc., Vol. 24, № 6, PP 189~203 (1941).
- [6] V. S. Schory, 《Effect of the Method of Preparation on Viscosity of a Casting Slip》, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 3, PP 286~295 (1920).
- [7] G. W. Phelps 《The Role of Organic Matter in Slip Casting》, Bull Am Ceram. Soc., Vol. 38, № 5, PP 246~250 (1959).
- [8] W. A. Selvig, W. H. Ode, B. C. Parks and H. J. O'Donnell, American Lignites: Geological Occurrences, Petrographic Composition and Extractable Waxes, Bur. Mines Bull. № 482 (1950).

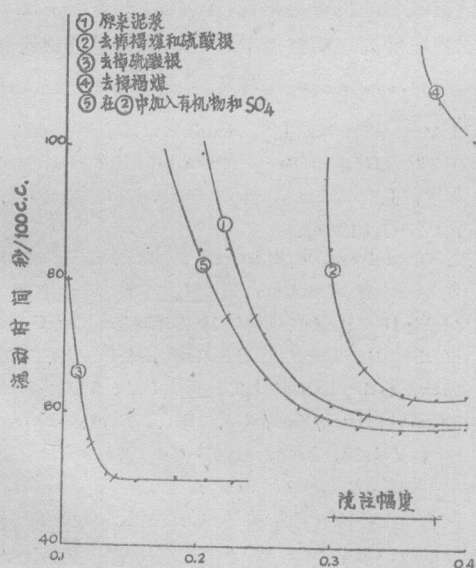


图 7

各种电解质对粘土稀释的实质

在A.L. Johnson和T.H. Norton^[1]的著作中对碱、酸、碱性、中性和酸性盐类同天然的和经过电渗析仔细净化的佛罗里达高岭土的相互作用进行了研究。A.L. Johnson等得出结论：溶液中含有氢氧离子和一价碱性阳离子是对高岭土起完全解胶作用的必要条件。

В.А. Чернов和З.А. Носова^[2]对大量粘土、高岭土同NaOH、Na₂CO₃、Na₂C₂O₄、Na₄P₂O₇、水玻璃等各种电解质的相互作用进行了研究。

根据各种电解质对粘土悬浮液粘度影响的特征，可以将粘土分为两大类：

第一类粘土为以上所有电解质所稀释。在这类粘土中，也包括所有经过试验的高岭土。

第二类粘土仅仅为硅酸钠、焦磷酸钠和水玻璃稀释。

本文作者考虑到钙盐的溶解度和在所有粘土（其中包括第二类粘土）中处于交换状态的主要为钙阳离子，得出以下结论：按照对粘土的阳离子交换强度、碳酸钠溶液和草酸钠溶液不低于硅酸钠溶液和焦磷酸钠溶液。因此，以上各种电解质对第二类粘土起不同的稀释效果，可能仅仅是由于硅酸和焦磷酸的阴离子对粘土颗粒表面的吸附作用。

为了确切地证实这个假定，作者详细地研究了第

二类的两种粘土（诺沃斯维依察尔粘土和恰索夫雅尔粘土）同Na₂C₂O₄、Na₂CO₃、NaOH、Na₂SiO₃和Na₂P₄O₇等各种电解质的相互作用。这两种粘土的特征见表1。

表 1

含 量	诺 沃 斯 维 依察尔粘土	恰索夫雅尔 粘 土
小于1微米的颗粒(按吸移管方法确定)%	74.3	85.0
在粘土与水的比例为1:10时，碱在水中的溶解度(毫克当量/100克)		
Ca	0.4	0.53
Mg	0.21	0.14
SO ⁴	0.2	0.19
Cl ¹	0.54	0.48
SiO ₂	0.31	0.34
腐殖土%	0.36	0.45
交换阳离子(毫克当量/100克)		
Ca	13.4	16.2
Mg	9.3	9.1

试验过程如下：将粘土试样和电解质溶液按照一定的比例放入瓷缸中，经过仔细搅拌后，将悬浮液放置一昼夜以后，用螺旋桨搅拌器搅拌30分钟。然后采用扭力粘度计测定悬浮液的粘度。再将悬浮液进行真

[9] W.F. Rogers, 《Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids》, PP 323~324, Gulf Publishing Company, Houston, 1953. 676 PP.

[10] W.E. Worrall, 《The Organic Matter in Clays》, Trans. Brit. Ceram. Soc., Vol. 55, № 11, PP 689~705 (1956).

[11] H.B. Shell and W.P. Cortelyou, 《Soluble Sulfate Content of Pottery Bodies During Preparation》, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 26, PP 179~185 (1943).

[12] A.V. Bleininger and M.R. Hornung, 《Notes on Casting》, Trans. Am. Ceram. Soc., Vol. X V I, PP 330~355 (1915).

[13] W.L. Shearer, 《The Requisite Consistency for a Casting Slip》, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 11, PP 542~559 (1928).

[14] J. Van Wunnik, J.S. Dennis and G. W. Phelps, 《The Effect of Temperature on Slips and Molds》, J. Canadian Ceram. Soc., Vol. 30 № 1, PP 1~7 (1962).

[15] A. Dietzel and H. Mostetzky, Mechanism of the Dewatering of a Ceramic Slip by the Plaster Mold; II Calculation of the Diffusion Coefficient of the Slip Water in the Cast and in the Slip-Proving the Extended Theory of the Three-Phase System Plaster/Cast/Slip. Ber. Deut. Keram. Ges., Vol. 33, № 2, pp 47~59 1956.

(赵绍棠译自美国《Ceramic Age》1962年第11期35~42页，原作者 G. W. Phelps 和 J. Jan Wunnik)

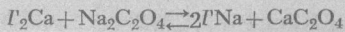
空过滤，并对取得的滤液进行测定：采用特里龙B滴定，用体积法确定Ca和Mg的总含量，采用带干扰滤光镜的火焰光度计^[3]测定Na含量，采用比色法确定硅酸和焦磷酸阴离子的含量，采用酸滴定法确定OH⁻阴离子和碳酸阴离子的数量，采用KMnO₄滴定法测定草酸阴离子的数量。

試驗結果表明，焦磷酸鈉和硅酸鈉对以上两种粘土起稀释作用，而苛性鈉、草酸鈉和碳酸鈉实际上不起作用。

作者繼續对一种起稀释作用和一种不起稀释作用的电解质的实验数据进行了分析研究。

表2为不同浓度的草酸鈉对諾沃斯維依察尔粘土悬浮液粘度和pH值以及粘土从草酸鈉中吸收阴离子的影响。

从表2得知，在100克粘土中掺加1.9~12.7毫克当量的草酸鈉时，在溶液中鈣和鎂阳离子的含量是很少的。可能在这些条件下按照下式产生阳离子交换反应。



式中：l表示在粘土顆粒表面吸附位置的负电荷。

粘土吸收鈉阳离子取代同量的鈣阳离子。鈣阳离子和草酸阴离子形成难溶化合物CaC₂O₄，从溶液中沉淀下来。

从而，在粘土中产生鈣阳离子被鈉阳离子的置换反应时，从溶液中应当析出同等数量的鈉阳离子和草酸阴离子。

而实际上，从溶液中析出的草酸离子数比析出的鈉阳离子数多0.5毫克当量，这是由于在粘土中有水溶性鈣存在（見表1）。

在往粘土中加入草酸鈉的数量超过14毫克当量时，粘土繼續吸收鈉阳离子，但是向溶液中析出鎂阳离子。因为草酸鎂比草酸鈣容易溶解，此时草酸的阴离子就停留在溶液中。

換句話說，粘土对鈉离子的吸收数量是随着溶液中Na₂C₂O₄含量的增加而增长的（在整个浓度范围内），而对草酸阴离子的吸收仅能增加到一定的限度。粘土吸收草酸阴离子的极限数量决定于粘土含有交换鈣离子的数量。在悬浮液中加入的草酸鈉超过14毫克当量时，在溶液中就积聚鎂阳离子（作者在試驗时是測定Ca和Mg的总含量，因此在表2中Na₂C₂O₄溶液浓度高的情况下，虽然在溶液中仅含有鎂阳离子，但是还以Ca和Mg的总数量表示）。

如果在这些条件下，不产生氢离子被鈉阳离子置

換，則被粘土吸收的鈉阳离子数量应当等于被吸收的草酸阴离子数量与溶液中Ca和Mg含量之和（見表2）。

表 2

每百克粘土所采用原始溶液中Na ₂ C ₂ O ₄ 的含量毫克当量	悬浮液粘度厘泊	滤液的pH值	每百克粘土所采用平衡溶液中Ca和Mg阳离子的总含量毫克当量	每百克粘土吸收离子的数量毫克当量	
				Na阳离子	草酸阴离子
1.96	17400	7.76	0.09	1.42	1.89
5.88	16200	8.32	0.03	5.13	5.69
7.84	16800	8.44	0.03	6.97	7.60
11.76	17160	8.52	0.05	10.24	10.86
12.74	18000	8.60	0.05	10.78	10.92
13.72	19200	8.68	0.24	10.96	11.41
19.60	19800	9.11	1.68	12.52	11.69
25.48	14580	—	3.28	14.53	11.28
29.40	12000	—	4.15	15.08	11.80
39.20	11100	—	5.54	16.34	12.20

在表2所列的浓度范围内，粘土悬浮液的pH值为7.76~9.18，而悬浮液的粘度是保持稳定的。从而在交换状态約有2/3的两价阳离子置換成一价阳离子，同时悬浮液的pH值高也不会引起粘土悬浮液的稀释。

表3所示为諾沃斯維依察尔粘土从硅酸鈉溶液中吸收鈉阳离子和硅酸的数据。

从表3可以看出，也象对草酸鈉一样，当Na₂SiO₃浓度为每百克粘土2~13毫克当量时，在溶液中含有少量的Ca和Mg阳离子。同时溶液中鈉阳离子和硅酸的浓度大大降低。在这种情况下，产生类似粘土和草酸鈉的反应，形成硅酸鈣，并沉淀下来。

但是和草酸鈉溶液不同的是粘土的粘度随着溶液中硅酸鈉浓度的增加而急剧地下降，在12毫克当量时，下降到最低值。在上述浓度下，粘土吸收9.9毫克当量鈉阳离子和11.55毫克当量硅酸，因此每百克粘土吸收酸和阳离子的数量相差1.65毫克当量。

粘土从草酸鈉溶液中吸收阴离子的数量比吸收阳离子数量多0.5毫克当量，这个数量和粘土中水溶性鈣的含量接近，而粘土从硅酸鈉溶液中吸收硅酸的数量超过吸收鈉阳离子的数量1毫克当量。这个差数超过粘土中水溶性鈣的含量。

綜上所述，可以认为：硅酸鈉溶液中酸浓度的降低不仅是由于硅酸鈣从溶液中沉淀下来，也是由于硅酸吸附在粘土顆粒的表面上。

由于硅酸具备这种（和草酸不同的）特点，因此对硅酸的吸收是沒有限制的，而在作者所研究的整个浓度范围内，对硅酸的吸收是随着溶液中硅酸鈉浓度

表 3

每百克粘土中所采用原溶液中 Na_2SiO_3 的含量毫克当量	悬浮液的粘度厘泊	滤液的 pH 值	每百克粘土所采用的平衡溶液中钙和镁离子的总含量毫克当量	每百克粘土吸收的离子数量毫克当量	
				钠阳离子	硅酸氢离子
2.0	17400	7.88	0.16	1.24	1.91
6.0	6780	8.42	0.08	4.72	5.85
8.0	1440	8.75	0.08	6.39	7.83
12.0	300	9.41	0.07	9.90	11.55
14.0	300	9.82	0.07	11.51	13.27
15.0	300	9.82	0.07	12.32	14.09
20.0	300	10.25	0.07	15.76	18.39
26.0	300	10.60	0.07	18.68	22.76
30.0	400	11.02	0.06	20.45	25.82
40.0	832	12.03	痕迹	23.26	29.73

的增长而不断地增加的，同时从溶液中吸收硅酸和阳离子的差距也逐渐增加。

因此，草酸钠和硅酸钠对粘土具有不同的稀释效果很可能是由于从硅酸钠溶液中产生了硅酸对粘土颗粒表面的吸附作用，但草酸钠溶液中的草酸阴离子不被粘土吸附，而生成草酸钙沉淀下来。

对于恰索夫雅尔粘土也观察到从 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液和 Na_2SiO_3 中吸收阳离子与阴离子的差别，其数据以图1和图2表示。

在采用草酸钠时，从溶液中析出阴离子和阳离子的数量相差约为0.6毫克当量，这个数量也同恰索夫雅尔粘土中水溶性钙的含量接近。恰索夫雅尔粘土从溶液中吸收草酸阳离子的极限数量比诺沃斯维察尔粘土高，为每百克粘土14.4毫克当量，它和恰索夫雅

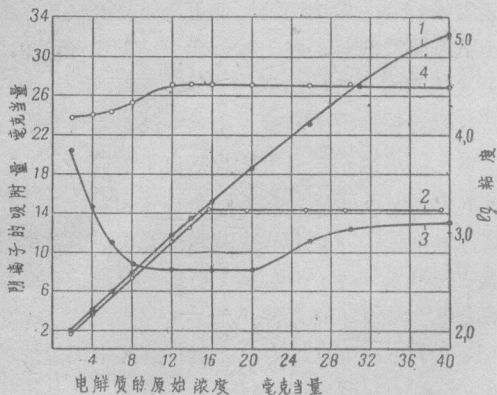


图 1 恰索夫雅尔粘土从不同电解质中吸附阴离子的等温线

1— Na_2SiO_3 ; 2— $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
不同电解质对粘土稀释的曲线
3— Na_2SiO_3 ; 4— $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

尔粘土中钙交换时阳离子含量较高是一致的。不同浓度的草酸钠对这种粘土都不起稀释作用。

在采用硅酸钠时，对吸附硅酸的数量也随着 Na_2SiO_3 浓度的增长而增加，同时，在吸附硅酸和钠阳离子的数量上的差异也在增加。对于粘度最低的粘土悬浮液，其差数为每百克粘土1.59毫克当量。

因此，虽然根据文献资料，这两种细粒度粘土的矿物组成不相同，但却观察到同电解质起着类似的反应。

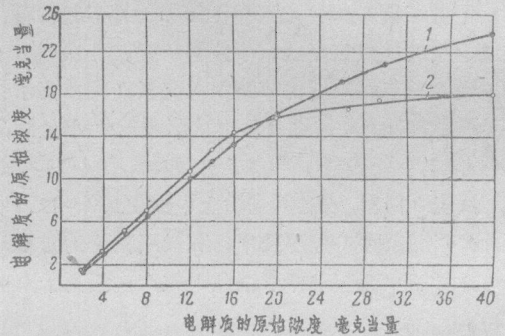


图 2 恰索夫雅尔粘土从不同电解质中吸附钠阳离子的等温线

1— Na_2SiO_3 ; 2— $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

如果“草酸钠溶液中的草酸阴离子不为粘土吸附，而仅生成难溶性化合物——草酸钙”的结论是正确的，则在上述粘土中钙交换阳离子置换成钠阳离子后，粘土仍然不应当吸收草酸阴离子。同时，钠粘土应当吸附硅酸阴离子。

为了检验以上假定是否正确，对诺沃斯维察尔粘土进行了专门的试验。这种粘土含有的钠阳离子达到饱和。表4所列数据表明，粘土实际上没有从草酸钠溶液中吸收任何阴离子或阳离子。粘土从硅酸钠

表 4

电解质	每百克粘土使用的电解质数量毫克当量	pH 值	在每百克粘土所采用的平衡溶液中的离子数量毫克当量		每百克粘土的吸收数量毫克当量	
			硅酸或草酸阴离子	钠阳离子	硅酸或草酸阴离子	钠阳离子
Na_2SiO_3	5.0	8.42	2.0	2.1	3.0	2.9
	10.0	8.64	3.4	4.0	6.6	6.0
	15.0	8.87	6.9	7.5	8.1	7.5
	20.0	9.06	10.2	10.9	9.8	9.1
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5.0	7.72	4.8	4.9	0.2	0.1
	10.0	8.02	9.6	9.5	0.4	0.5
	15.0	8.16	14.4	14.7	0.6	0.3
	20.0	8.24	19.8	20.1	0.2	0.1

溶液中吸收硅酸，同时吸收数量大致相等的钠阳离子。

根据所进行的研究可以得出如下结论：仅仅粘土中的两价阳离子被置换成Na阳离子，悬浮液的pH值高以及平衡溶液中的Ca和Mg阳离子浓度小还不能使粘土悬浮液稀释。只有在加入电解质的阴离子吸附在粘土颗粒上，才观察到粘土为电解质所稀释。

但是，据文献报导，有些粘土和高岭土在NaOH、 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等电解质的作用下稀释。

作者经过研究后认为，上述电解质对这些粘土原料的稀释作用是间接的，而不是直接的。其间接作用如下：

如果粘土或高岭土中含有无定形硅酸，则掺加碱以后，可使硅酸在溶液中生成硅酸钠，而硅酸钠几乎可以稀释所有的原料。

如果上述假定是正确的，则向不为NaOH、 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作用所稀释的粘土中，除了加入这些电解质以外，还应当加入硅酸，粘土才能被稀释。

作者通过氢阳离子和硅酸钠溶液的离子交换制得硅酸。

将新鲜的氢阳离子和溶液进行离子交换，一直进行到溶液中没有钠阳离子为止。

在第三批诺沃斯维依察尔粘土中分别掺加NaOH溶液， Na_2CO_3 溶液和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液（用量为每百克粘土6毫克当量）。悬浮液的湿度为55%。经过仔细搅拌后，将悬浮液放置12小时后，往每批浓稠的泥浆中加入数量不等的硅酸，搅拌后，再放置12小时，然后测定其粘度和pH值（图3）。

研究证明，粘土悬浮液的粘度同加入粘土中电解质的性质无关，它随着硅酸数量的增加而大大地降低，pH值改变不大。用NaOH处理过的粘土和用 Na_2CO_3 处理过的粘土掺加硅酸后，它们的曲线很接近，几乎重叠起来，而用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理过的粘土在掺加硅酸以后，其粘度曲线的位置比上述两条曲线要高。

三条pH值曲线几乎是相互平行的，其中用NaOH处理过的粘土悬浮液的pH值最高，用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理过的粘土悬浮液的pH值最低。

硅酸的酸性很弱，当在pH值为8.3~8.5的粘土悬浮液中加入硅酸后，只有很少一部分形成一价阴离子 HSiO_3^- （3.1~4.7%），大部分保持分子状态。在每百克粘土制成的悬浮液中加入6毫克当量的 H_2SiO_3 后，其粘度几乎可以降低到百分之一。

粘土悬浮液的粘度急剧降低可能是由于硅酸的分子和部分离子对粘土颗粒表面的吸附作用。

综合采用NaOH、 Na_2CO_3 与 H_2SiO_3 比综合采用 H_2SiO_3 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 降低粘土悬浮液粘度的效果大。

众所周知，溶液的pH值越大，则由分子状态转变为离子状态的硅酸就越多。因此，悬浮液的粘度随着溶液pH值的提高而降低。再一次肯定，被粘土吸附的硅酸不仅有分子形态的，而且还有离子形态的。从而，在溶液中和在吸附状态下分子态硅酸与离子态硅酸的比例都影响悬浮液的粘度。

因此，对硅酸进行的试验表明，硅酸阴离子对粘土稀释起主要作用。

在实际中，观察到碱类对（不含腐殖土的）粘土和高岭土的稀释显然是由于第二个因素——无定形硅酸溶解后，吸附在粘土颗粒表面上的影响。

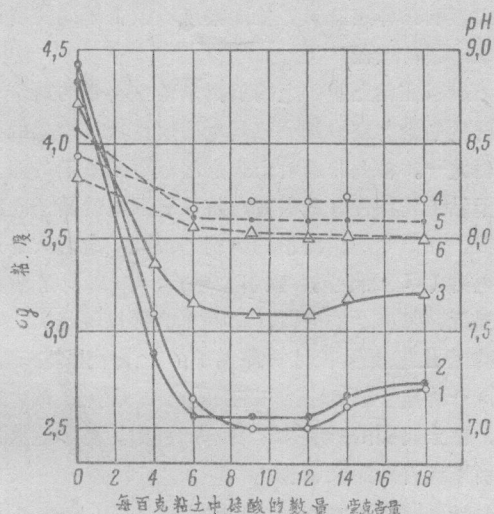


图3 诺沃斯维依察尔粘土经不同电解处理后为硅酸稀释的曲线

1—经过NaOH处理的粘土；2—经过 Na_2CO_3 处理的粘土；3—经过 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理的粘土在硅酸作用下pH值的改变；4—采用NaOH处理过的粘土；5—采用 Na_2CO_3 处理过的粘土；6—采用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理过的粘土

参考文献

- [1] A.L. Johnson, T.H. Norton, J. Amer. Cer. Soc., T. 24, 1941, № 2 Стр 64~69, № 6, Стр 189~203.
- [2] З. А. Носова, В. А. Чернов, Труды НИИ Стройкерамики, вып. IV, 1950, Стр. 3~59.
- [3] К. К. Квятковская, В. А. Чернов, труды НИИС тройкерамики, вып. XV, 1960, стр. 154~158.

（冒鎮惡譯自苏联《Стекло и керамика》1961年第2期29~33頁，原作者 К. К. Квятковская 和 В. А. Чернов）

在陈腐过程中泥浆注浆性能的变化

虽然有大量的著作对泥浆稀释时所产生的现象进行过研究,但是有关陈腐时间对泥浆浇注性能和制品质量的影响还研究得很少。在工厂的生产实践中,泥浆的陈腐时间为4~10昼夜^[1],在必要时,也有制备少量泥浆的即采用没有经过陈腐过的泥浆^[2]。但是在文献资料中,还没有实验资料来说明陈腐对泥浆的制备是否合适。因而,确定泥浆的适当陈腐时间和研究影响稀释速度的各种因素可以较合理地实现浇注泥浆的制备过程。

吸附在粘土颗粒上的阳离子(主要是钙离子)同电解质中钠的交换是泥浆同电解质作用时产生的主要过程之一。粘土和高岭土吸附溶液中阳离子的能力是由于粘土胶粒带有负电荷,将带有阳电的离子向其表面吸引而产生的。离子的吸引力按其本质绝大部分是静电力(H^+ 除外),吸引力越大,阳离子和胶粒就越接近、阳离子的电荷,即其化合价也就越高。阳离子的吸引力按照下列次序递减:三价离子>二价离子>一价离子。阳离子交换的结果是胶粒的电荷增加,粘土胶团的解胶和化合水的析出。总和这些过程就引起坯料悬浮液稀释。

在K.K.Гедройц^[3]的著作中引述了土壤胶粒和粘土胶粒中交换过程的基本规律性。他认为交换反应是典型的表面反应,同时是瞬间完成的。但是,以后进行的大量试验研究表明,交换反应不是瞬间,而是逐渐完成的。反应速度同离子的种类、吸附剂的性质、溶液的浓度、固相与液相的比例、搅拌程度等一系列因素有关系^[4,5]。

经查明,所有的吸附阳离子都参加了交换反应,但是由于粘土胶粒和阳离子之间的结合力是随着电荷之间的距离成反比例变化,所以离解层的阳离子比固定层的阳离子容易置换^[6]。显然,交换速度是逐渐降低的;最初交换进行得很快,当与最稳定的离子进行交换时,速度就慢下来。

作者在本文中要解决以下两个问题:

1. 研究电解质与粘土高岭土的作用速度与悬浮液浓度,电解质数量和悬浮液陈腐时间的关系;

2. 了解陈腐时间对泥浆浇注性能和制品质量的影响,以确定最恰当的陈腐时间。

材料的特征和研究方法

研究时采用下列材料:恰索夫雅尔粘土、拉特年粘土、湿选格罗霍维茨高岭土和干选普罗夏诺夫高岭土。

上述材料无论在浇注性能上,或是在物理化学指标(分散度、吸附容量,溶解盐的数量)上都有很大的差别(见表1、2、3)。

从表1可以看出,两种粘土在化学成分上的差别比两种高岭土之间的差别大。高岭土质拉特年粘土比单热水白云母质恰索夫雅尔粘土在成分上同高岭土接近。

在粘土一水比为1:10时,确定水溶性盐类的成分(见表2)。

用移液管的方法^[15],采用焦磷酸钠作稳定剂测定粒度成分。

用0.5N(CH_3COO)₂Ca和CaCl₂的混合溶液对粘土高岭土试样进行处理,以粘土和高岭土被钙饱和的程度确定其吸收容量^[11]。

每百克材料的吸附容量(毫克当量)如下:

恰索夫雅尔粘土——18.06;

拉特年粘土——23.62;

格罗霍维茨高岭土——4.65;

普罗夏诺夫高岭土——3.95。

为了研究,可溶性盐对粘土稀释过程的影响,用水对部分样品洗去部分盐分,到能形成不沉淀的悬浮体为止(粘土胶粒解胶的标志)。

采用光比色法,用黄色滤光镜,根据还原的硅钼络合物的蓝色程度确定SiO₂的含量^[7];采用特里龙方法测定Ca和Mg的含量^[8,9],采用醋酸锌—双氧钠方法测定钠的含量^[10]。

采用扭力粘度计测定悬浮液的粘度^[11]。泥浆的相对粘度以100毫升泥浆通过直径6毫米的漏斗孔的速度表示。

采用石膏小坩埚确定泥浆的排水。

化合水采用计算未溶解物质体积的方法测定。用蔗糖作指示剂,其浓度用高碘酸钠法测定。

各种材料的化学成分

表 1

材 料 的 名 称	含 量 %									
	烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	合 計
拉特年粘土	13.74	45.66	38.32	1.24	1.51	0.48	痕迹	0.42	0.02	100.39
恰索夫雅尔粘土	8.41	54.3	31.93	0.87	1.13	0.07	0.03	0.29	0.69	100.72
格罗霍維茨高岭土	12.83	46.76	38.76	0.72	0.3	0.25	痕迹	0.75	0.06	100.43
普罗夏諾夫高岭土	11.9	48.33	36.81	0.8	0.3	0.25	0.17	1.03	0.2	99.79

水 溶 性 盐 类 的 組 成

表 2

材 料 名 称	每 百 克 的 含 量 毫 克 当 量						
	碱	Cl ⁻	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO
恰索夫雅尔粘土	0.42	0.45	0.25	痕迹	0.47	0.057	0.054
拉特年粘土	0.22	0.16	0.28	沒有	0.32	0.064	0.089
格罗霍維茨高岭土	1.41	1.73	1.13	沒有	3.97	2.89	0.089
普罗夏諾夫高岭土	1.33	1.31	0.2	痕迹	1.14	1.96	0.23

粒 度 成 份

表 3

材 料 的 名 称	在绝对干燥状态下不同粒径(毫米)颗粒的含量%						
	1~0.25	0.25~0.05	0.05~0.01	0.01~ 0.005	0.005~ 0.001	0.001~ 0.0005	<0.0005
拉特年粘土	沒有	1.2	3.08	1.01	9.64	9.7	75.37
恰索夫雅尔粘土	沒有	1.13	2.98	6.72	15.86	7.85	66.45
格罗霍維茨高岭土	0.09	1.13	15.16	8	30.38	46.37	
普罗夏諾夫高岭土	0.09	1.41	17.34	10.19	31.71	42.12	

粘土吸附电解质的速度与电解质数量，悬浮液浓度和陈腐时间的关系 在研究陈腐过程中泥浆浇注性能的变化速度以前，对不同粘土和高岭土吸附电解质的速度进行了研究。首先根据稀释曲线确定每种原料进行最大限度稀释所需电解质的最恰当数量。然后，按照所确定的数量，掺加电解质制备悬浮液，并陈腐13昼夜。在陈腐过程中，定期取出悬浮液试样，将悬浮液试样在真空中通过胶体过滤器过滤，再测定滤液中Na, Ca, Mg和SiO₃离子的数量。

采用平衡溶液的化学组成随着时间的变化计算交换反应速度。结果列于表4。

所获数据表明，在反应初期交换反应的速度很快，在悬浮液制备后2~3小时，大部分电解质(Na⁺和SiO₃⁻离子)都吸附到粘土颗粒表面上，然后吸附速度就大大降低。虽然在初期交换速度很快，但是电

解质和粘土的相互反应，即使经过陈腐6昼夜以后，仍然没有达到平衡状态。

应当注意以下现象：在最初2~3小时内，对Na⁺和SiO₃⁻的吸附数量相等，以后吸附数量就产生差别。对SiO₃⁻的吸附越来越比Na⁺快。

对Na⁺和SiO₃⁻的吸附速度不一定是由于二者在吸附性质上的差异。钠离子被吸附到粘土颗粒的表面，置换同量的钙离子。钙离子在平衡溶液中以CaSiO₃的形式沉淀下来。这样，从平衡溶液中析出同量的Na⁺离子和SiO₃⁻离子。但是，在天然材料中存在着的可溶性盐（主要是钙盐）和一定数量的SiO₃⁻离子起附加反应。此外，在悬浮液的陈腐过程中，从Na₂SiO₃生成的硅酸在空气中的碳酸作用下^[13]，以及聚合过程和胶体SiO₂数量增长的结果产生部分的沉淀。

平衡溶液的成份同引入电解质的数量

和泥浆陈腐时间的关系 表 4

材料的类别	试样号数	离子的含量	陈腐(昼夜計)后每百克粘土悬浮液中离子的含量毫克当量				
			0	1	3	6	13
恰索夫雅尔粘土	1	Ca ⁺⁺	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04
	2		0.03	0.04	0.04	0.01	痕迹
	3		0.01	无	无	无	无
	1	Mg ⁺⁺	0.01	0.02	0.02	痕迹	痕迹
	2		无	无	无	无	无
	3		无	无	无	无	无
	1	Na ⁺	0.88	0.89	0.8	0.71	0.72
	2		3.24	3.06	3.04	2.85	2.72
	3		39.1	39.02	38.2	38.3	37.97
格罗霍維茨高岭土	1	SiO ₃ ⁻	0.89	0.72	0.66	0.52	0.42
	2		3.33	2.71	2.49	2.2	2.06
	3		39.27	37.9	36.89	34	32.2
	1	Mg ⁺⁺	0.05	0.07	0.03	0.04	0.02
	2		痕迹	痕迹	痕迹	无	无
	3		无	无	无	无	无
普罗夏諾夫高岭土	1	Na ⁺	0.35	0.32	0.28	0.23	0.25
	2		4.48	4.21	4.2	4.08	4.03
	3		17.44	17.29	17.25	17.06	17.16
	1	SiO ₃ ⁻	0.38	0.33	0.24	0.18	0.18
	2		4.35	3.74	3.4	3.09	2.75
	3		16.52	15.4	15	14.79	14.2
	1	Ca ⁺⁺	0.77	0.74	0.67	0.69	0.64
	2		0.03	0.03	痕迹	痕迹	痕迹
	3		无	无	无	无	无

附注：每百克恰索夫雅尔粘土悬浮液中电解质的用量(毫克当量)：1号试样-5，2号试样-20，3号试样-70，每百克格罗霍維茨高岭土悬浮液中电解质的用量(毫克当量)：1号试样-3；2号试样-10。

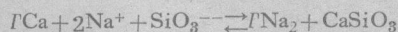
从表4的数据可以看出，鈉离子的吸附数量随着悬浮液中电解质数量的增长而增长。

当电解质含量过多时，吸附鈉的数量比吸附容量要高。除了吸附的鈣置换成鈉以外，还产生鈉的未交换吸附。这是由于悬浮液的pH值随着碱性电解质含量增加而提高。显然，增加电解质的含量会引起SiO₃⁻离子吸附到顆粒的表面，結果顆粒的电荷增加。而增加电荷本身也会引起鈉离子的补充吸附^[11]。

平衡溶液中Ca⁺⁺和Mg⁺⁺的含量主要同加入的电解质数量有关，实际上，与悬浮液的陈腐无关。这是由于在平衡溶液中不会累积鈣和鎂，随着被吸附絡合物的鈉离子置换或随着盐类的溶解程度，Ca⁺⁺和Mg⁺⁺同SiO₃⁻相互作用，生成的溶解性低的盐类CaSiO₃和MgSiO₃沉淀下来。悬浮液中，加入的电解质越多（即

在平衡溶液中存在的SiO₃⁻离子越多），則鈣和鎂愈能充分地平衡溶液中析出在Na⁺离子含量相同的情况下，水玻璃的稀释作用比Na₂SiO₃激烈，这是由于它含有較多的SiO₃⁻离子。

电解质和粘土的自发反应如下式：



因此，往电解质中加入电解质的数量也决定着吸附鈣的置换是否充分和其在悬浮液均匀溶液中的浓度。

悬浮液粘度的变化同电解质数量和陈腐时间的关系 众所周知，陶瓷悬浮液和电解质作用以后性能上就起变化，而粘度的变化最急剧，它在一定程度上表示作用过程进行的速度。

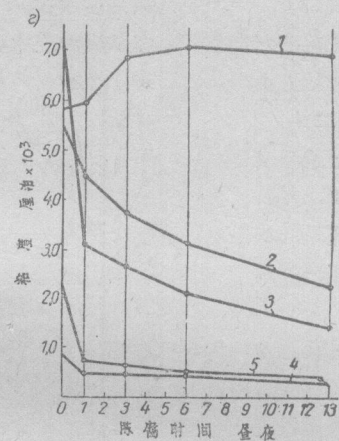
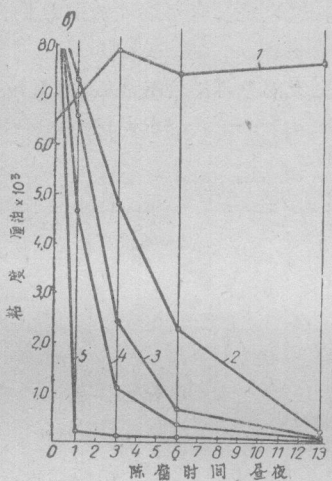
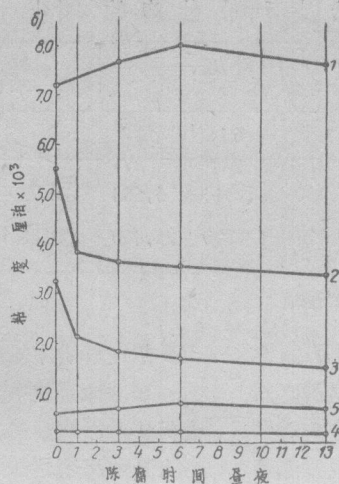
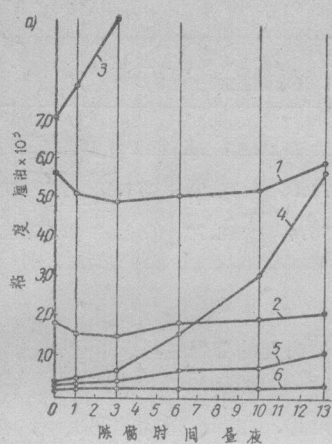
图1表明，各种材料粘度变化的速度是不一样的，这是由于这些材料在分散度、吸附容量、所含杂质的数量和种类不相同。所有材料的水悬浮液的粘度在陈腐过程中的变化不大。

加入电解质后，悬浮液的粘度降低，稀释速度同电解质的数量有直接关系，并且因材料而异，如果电解质数量不足，悬浮液的稀释过程就进行得慢。随着电解质增加数量的增加，可以在短時間內，将粘度降低到最低。如果采用最适量的电解质，经过一昼夜后即可将粘度降低到最低。恰索夫雅尔粘土需要采用的电解质的最适当数量为20毫克当量/100克；格罗霍維茨高岭土和普罗夏諾夫高岭土，以及拉特年粘土相应为10.5毫克当量/100克和10毫克当量/100克。

悬浮液稀释速度同电解质数量的关系以格罗霍維茨高岭土为例特别明显。电解质含量不等的格罗霍維茨高岭土悬浮液（2、3、4和5号）能达到相同的粘度值，但若经过不同的陈腐时间。电解质含量多的泥浆，陈腐时间就少。例如，5号泥浆陈腐1天，粘度即可降低到4厘泊，而4、3和2号泥浆降低到这个粘度，陈腐时间分别需要6.5、10.5和12.5天。

由图1可見，各种材料的粘度随着时间的变化是不一样的。恰索夫雅尔粘土、格罗霍維茨高岭土和普罗夏諾夫高岭土悬浮液的粘度在陈腐过程中逐渐降低，而拉特年粘土悬浮液的粘度（在电解质含量不足的情况下）却上升，最初粘度越高，电解质的数量越少，則悬浮液的粘度随着时间的增长就越剧烈。

将恰索夫雅尔粘土和拉特年粘土悬浮液的粘度与这两种粘土的分散度的关系进行比较是很有意义的。从表5和表6可以看出，恰索夫雅尔粘土的分散作用在悬浮液制备过程中即已进行。因此，小于1微米的粒度成分并没有随陈腐时间的增长而改变。所以，恰



а — 拉特年粘土; 1 — 不含电解质的, $W=57$; 2 — 同上, $W=60\%$; 3 — 含有3.5毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=46\%$; 4 — 同上, $W=48\%$; 5 — 含有4.5毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=49\%$; 6 — 含有22毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=43\%$; б — 恰索夫雅尔粘土; 1 — 不含电解质的, $W=61\%$; 2 — 含5毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=58\%$; 3 — 含10毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=55.7\%$; 4 — 含20毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=55.5\%$; в — 格罗霍維茨高岭土; 1 — 不含电解质的, $W=53.3\%$; 2 — 含3毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=49\%$; 3 — 含4.5毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=48\%$; 4 — 含5毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=47\%$; 5 — 含10毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=47\%$; г — 普罗夏諾夫高岭土; 1 — 不含电解质的, $W=50.4\%$; 2 — 含2.3毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=44\%$; 3 — 含2.7毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=46\%$; 4 — 含3.0毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=41.2\%$; 5 — 含5毫克当量 Na_2SiO_3 的, $W=40\%$

图 1 悬浮液陈腐时间对粘度的影响与电解质数量和悬浮液湿度的关系

1 微米以下颗粒数量的变化

表 5

试样 序号	悬浮液的湿度 %	Na_2SiO_3 的 含量 毫克当量/100克	粘 土	经过不同陈腐期(以昼夜计)后小于 1 微米颗粒 的含量(以%计)				
				0	1	3	6	13
1	58	5	恰索夫雅尔粘土	69.15	69.8	70.4	70.63	70.83
2	54	20	恰索夫雅尔粘土	74.92	75.67	76.2	76.53	77.01
3	56	70	恰索夫雅尔粘土	76.52	76.59	76.9	76.82	76.31
1	48.4	4	拉特年粘土	53.15	55.27	58	61.62	64.83
2	48.24	5.5	拉特年粘土	54	57.11	59.36	62.14	67.07
3	48.53	7	拉特年粘土	58.29	59.76	62.05	64.7	67.65
4	48.28	9	拉特年粘土	60.65	62.81	64.98	68.81	70.39
5	59.62	0	拉特年粘土	44.67	44.98	48.27	51.4	52.36

索夫雅尔粘土的分散度决定于电解质的数量, 而不随着陈腐时间起变化。

拉特年粘土的分散过程是另一个样子。拉特年粘土的分散度也是随着电解质数量的增加而增长的, 但是其分散过程不是很快结束, 而是逐渐完成的。小于 1 微米颗粒的数量随着陈腐期的延长而增加。在新形

成粘土颗粒表面上部分的游离水是取向的, 从而使悬浮液的粘度增加, 图 2 的曲线表明了这种情况, 图中曲线表明, 悬浮液粘度的变化是逐渐的, 它与结合水数量的变化完全相适宜。在经过陈腐后粘度降低的材料中观察到结合水含量降低, 而在经过陈腐后粘度提高的材料中也观察到结合水含量的增加。在逐渐稠

悬浮液粘度和分散度的变化

表 6

粘 土	悬浮液的湿度 %	经过不同陈腐期(以昼夜计)后, 悬浮液的粘度(厘泊)					经过不同陈腐期(以昼夜计)后, 小于 1 微米颗粒的含量(以%计)				
		0	1	3	6	13	0	1	3	6	13
恰索夫雅尔粘土	57.81	6,844	7,340	7,340	6,844	6,664	70.75	71.05	71.98	71.67	72.77
拉特年粘土	47.5	1,450	5,800	10,410	17,300	21,460	52.28	56.4	58.72	62.52	66.44

附注：每百克粘土中电解质的含量约为 5 毫克当量。

化的拉特年粘土中，结合水的数量增加。在比较恰索夫雅尔粘土和拉特年粘土的粘度曲线时，注意到它们的分散度和湿度是不相适应的。在同样粘度的情况下，含有大量细分散颗粒的拉特年粘土悬浮液的湿度比恰索夫雅尔粘土悬浮液的湿度低得多（见表 3）。这种现象显然是由于两种粘土中所含的腐殖质不相等，在拉特年粘土中为 1.28%，在恰索夫雅尔粘土中为 0.22%。

В.В.Хресина^[18]指出，在粘土和高岭土悬浮液中加入有机物质（丹宁），即使数量很少（0.1, 0.3%），除能降低结合水的数量外，还可以促进分散度降低。这就有理由确信，拉特年粘土中含有腐殖质，一方面降低结合水的含量，从而降低悬浮液的湿度，另一方面，腐殖质会阻碍分散作用，使得它的分散过程比恰索夫雅尔粘土慢得多。

悬浮液粘度和结合水数量的关系可以受因斯坦公式表示。根据这个公式，粘度是单位溶胶体积内分散内相体积的函数：

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\varphi)$$

式中 η —— 溶胶粘度；

η_0 —— 分散介质的粘度；

φ —— 单位体积溶胶内分散内相的体积。

这一公式仅适用于球状颗粒和浓度小的悬浮液（在浓度大的悬浮液中，粘度增长激烈）。但是，在悬浮液浓度不变的条件下，根据粘度逐渐改变的性质可以判断颗粒的水化作用程度，以及聚凝和解胶过程。

在每颗粘土颗粒表面上的水薄膜是取向的，水薄膜和粘土颗粒形成统一的体积，薄膜中含水量的改变就引起悬浮液粘度的改变。因此，悬浮液粘度的变化程度与该材料的结合水数量有直接关系。

除电解质数量外，天然材料中的可溶性盐对悬浮液的稀释速度也起很大的影响。这可能是由于可溶性盐类同部分电解质化合的原因。因此，在其它条件相同的情况下，如果悬浮液中含有可溶性盐，需要参加

较多的电解质才能达到最大的稀释效果。

在平衡溶液中含有一定数量的 Ca^{++} 和 Mg^{++} 离子，会促使悬浮液凝聚。同时，在形成结构的间隙中，含有大量的机械结合水。这也是含有可溶性盐的悬浮液湿度较高的原因。

在从高岭土中洗去大部分可溶性盐以后（表 7），

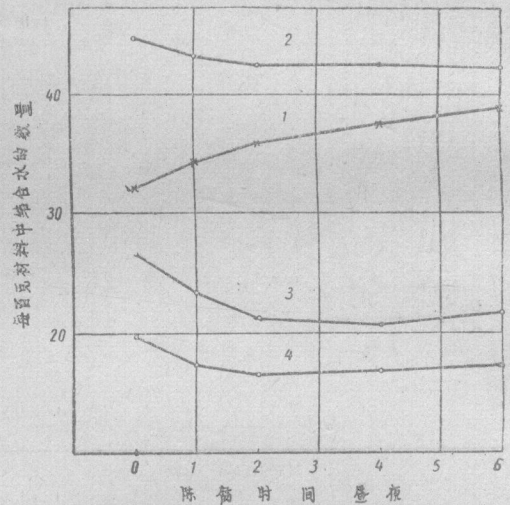


图 2 在悬浮液陈腐过程中结合水数量的变化

1—拉特年粘土（含 4 毫克当量 Na_2SiO_3 ， $W=49\%$ ）；2—恰索夫雅尔粘土（含 7 毫克当量 Na_2SiO_3 ， $W=58\%$ ）；3—格罗霍维茨高岭土（含 5 毫克当量 Na_2SiO_3 ， $W=47\%$ ）；4—精陶坯料（含 4 毫克当量 Na_2SiO_3 ， $W=36\%$ ）

可溶性盐的组成

表 7

高 岭 土	每百克高岭土中的含量 毫克当量		
	CaO	MgO	SO_3
格罗霍维茨高岭土：			
生高岭土	2.89	0.089	3.98
洗盐后	0.4	0.02	0.18
普罗夏诺夫高岭土：			
生高岭土	1.16	0.2	1.96
洗盐后	0.55	0.06	0.2