

# 景德镇陶瓷学院科技艺术学院

## 本科生毕业论文（设计）

### 高温白釉的研制

The Preparation of High Temperature White Glaze

学 号： 201030451335

姓 名： 胡丽娜

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料科学与工程

指导教师： 况慧芸

完成日期： 2014. 05. 09

## 摘要

白釉是瓷器传统釉色之一，真正的白釉应该是乳白色的乳浊釉，这种釉是近代才发明的。我国古代仅有元代枢府釉是失透的，其他白釉并不是白色的釉，而是将不含金属氧化物呈色元素的釉料施于胎骨洁白的器物上，入窑高温烧制而成的透明釉，釉色因白润瓷胎的映衬而显出白色，现在习惯上将这种透明釉也称为白釉。

本文利用长石、石英、滑石、高岭土、废瓷粉、氧化锌、方解石、锆英石、碳酸钡等陶瓷原料制备的高温白釉为不透明白釉。本次试验利用正交试验法，单因素试验法，考察各种原料对釉面针孔，光滑度，白度等影响。通过不断实验表明，釉料配方组成为（wt%）：长石 41%、石英 17%、滑石 24%、高岭土 10%、锆英石 8%，施釉厚度约为 0.6mm，在 1280℃保温 30min 得到白度为 78、表面平整光滑的高温白釉。

**关键词：**高温白釉      正交试验      单因素试验      釉料配方

## Abstract

White glazed porcelain glaze is one of the traditional, the real white glaze should be milkyopalescent glaze white, the glaze is a modern invention. In China, only Yuan Dynasty is opaque white glaze, other white is not white glaze, but will not containing metal oxide coloring elements glaze is applied to the fetal bone white utensils,transparent glaze kiln high-temperature firing, because the white of porcelain and appears as white glaze , now this is also used to be known as the white glaze.

In this paper ,feldspar, quartz, talc, kaolin, ZincOxide and other ceramic raw materials preparation for preparing high temperature white glaze. Using the orthogonal experiment, single factor test, effects of various raw material glaze pinhole, smoothness, whiteness effect etc.. Through the continuous experiments, glaze formula is (wt%):41%, quartz feldspar, talc, kaolin 17% 24% 10% 8%, zircon, glaze thicknessis about 6mm, at 1280℃ for 30min to get the white degree is 78, and smooth flat surface high temperature glaze.

**Keywords: High temperature glaze      Orthogonal test      Single factor experiment      Glaze formula**

# 目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
1. 前言.....	1
2. 文献综述.....	2
2.1 白釉的历史与发展.....	2
2.2 釉的分类、制釉氧化物.....	3
2.3 釉配方的物理化学基础.....	3
2.3.1 网络形成剂.....	3
2.3.2 助熔剂.....	3
2.4 提高白度的可行途径.....	4
2.5 高温白釉的影响.....	4
2.6 白釉的研究现状.....	4
3. 实验.....	6
3.1 实验用原材料.....	6
3.1.1 实验原料化学组成.....	6
3.1.2 实验设备.....	6
3.1.3 部分釉用原料简介.....	7
3.2 实验步骤及流程图.....	9
3.3 实验配方.....	10
3.3.1 单因素实验.....	11
3.3.2 正交实验.....	12
3.4 烧成制度.....	13
4. 结果分析与讨论.....	15
4.1 单因素试验分析.....	15
4.1.1 长石的影响.....	15
4.1.2 石英的影响.....	16
4.1.3 滑石的影响.....	17
4.2 正交实验分析.....	18
4.2.1 正交试验白度分析.....	18
4.2.2 针对正交实验的釉烧结果进行釉面分析.....	20
4.3 滑石作用的进一步研究.....	21
4.4 高温作用的进一步研究.....	22
5. 结论.....	23

6. 经济分析 .....	24
6.1 单位样品的原材料成本核算 .....	24
6.2 能耗、水电设备折旧 .....	24
6.3 税收与利润 .....	24
7. 致谢 .....	26
8. 参考文献 .....	27

## 1.前言

陶瓷在人类生活和现代化建设中不可缺少的一种材料。它和金属材料、有机高分子材料并列为当代三大固体材料。陶瓷材料既能耐高温，又能经受高温高速气流的冲刷和腐蚀。因此，高温釉料的应用尤为重要，以其遮盖能力强、白度高，深受人们的喜爱。目前，国内有关白釉的研究，多集中在乳浊机理及工艺方面，而对其应用开发，特别是乳浊釉的耐高温性能研究较少。本文利用滑石提高白度和锆英石作乳浊剂，研制出白度高的高温白釉。

本文所研究的高温白釉是白色不透明光泽釉，与现其他生料釉相比，釉面质量有了明显提高，严重影响建筑陶瓷产品质量的白度、光泽和平整度几大缺陷基本得到了提高，釉面相对白度提高很好；且釉面光滑细腻、平整；釉面硬度、产品强度和热稳定性有了很大提高。原料在釉中的用量也很少，且用的是价格比较便宜产品，从经济方面来分析，这也是一项很大的突破。

并且，白釉在卫生建筑陶瓷中应用的最为广泛，80%的产品都是施以白釉，而且它还可以做面釉，配以色料就可以作为花釉，所以每个陶瓷厂都非常重视白釉的研制与生产。但是从上世纪 70 年代开始，经过几十年的发展，白釉的技术已经相当成熟，不管是实验，还是生产，都可以说到达一定的高度，所以在卫生陶瓷这个行业中现在大多数研究者都在研究超白釉、易洁釉、超平滑釉等等，在实验阶段也取得一定成果。

由于在研究白釉具有非常好的前景，制作工艺，生产成本，产品美观都有一定的优越性。所以在如今普遍使用白釉的生产中，努力研究，投身于白釉的研究似乎非常可观的。

本文通过单因素实验法和正交试验法改变各种原料的含量和烧成温度制备出白度良好的高温白釉。

## 2.文献综述

### 2.1 白釉的历史与发展

瓷器釉料中的含铁量降低到 0.75%以下,施于洁白的瓷胎上,入窑经高温烧制,就会出现白釉。严格地说,白釉是一种无色透明釉,而不是白色的釉。白釉是瓷器传统釉色之一,真正的白釉应该是乳白色的乳浊釉,这种釉是近代才发明的。我国古代仅有元代枢府釉是失透的,其他白釉并不是白色的釉,而是将不含金属氧化物呈色元素的釉料施于胎骨洁白的器物上,入窑高温烧制而成的透明釉,釉色因白润瓷胎的映衬而显出白色,现在习惯上将这种透明釉也称为白釉。白釉烧制工艺比青釉复杂,出现的时间也较青釉晚,一般瓷土和釉料,都或多或少含有一些氧化铁,器物烧出后必然呈现出深浅不同的青色来。如果釉料中的铁元素含量小于 0.75%,烧出来的就会是白釉。北朝时白釉才烧制成功。河南安阳北齐武平六年(575 年)范粹墓中出土的一批白瓷是我国有确切纪年的白釉器。唐、五代时期,白瓷在北方有很大的发展,增加釉面白度的措施由施化妆土改为选用高质量原料,提升了釉面光洁度接近高级细瓷标准。

明初受蒙元贵族“国俗尚白”遗风的影响,作为宫廷祭器的主要品种,白釉瓷器的烧制,在明代始终未间断过。从史料显示,洪武二年(1369 年)八月“礼部奏……命拟凡祭器皆用瓷……”。宣德元年(1426 年)九月,命饶州烧奉先殿白瓷祭器;正统六年(1441 年)五月又命江西烧“金龙、金凤白瓷罐等”;天顺年间亦曾大量烧造“素白龙凤碗碟”;嘉靖九年(1530 年)又规定月坛的供器全为白瓷,特别是万历时期,优质纯白薄胎瓷器,发展到登峰造极的地步。

弘治瓷器基本上是沿袭了成化瓷器的传统风貌,胎质洁白细腻,釉面肥厚滋润。早期继承成化釉面,润白光亮,中晚期釉面出现了白中闪灰、闪青,这种现象一直延续到嘉靖时期。万历时期的白釉,早期釉面白润,有玻璃质感,中期釉面细润呈乳白色或青白色,晚期釉面稀薄,大多为淡青色,其时白釉器除素白外,还采用印花、印花刻暗花、印花加青花等装饰技法。

至天启崇祯时期,国势衰颓,内忧外患不断,朝政纲纪涣散,统治中国几百年的明代政权,已到了穷途末路的崩溃边缘。此时景德镇民窑瓷器生产,从质量和工艺上都明显下降。所见白釉瓷大多是日常生活器皿,胎体粗细兼有,一般的器物胎体厚重,修坯粗糙,盘碗类底足常留有旋削跳刀痕,并多有粘砂。底心因旋削而隐隐突起,底面釉常伴有缩釉点和窑缝

现象,器物口沿普通使用酱黄色釉作为装饰。这两个时期的釉色都白中闪青,白中闪灰,釉汁均稀薄而缺乏滋润,其稀薄处能看见胎体的旋痕。白釉碗盘装饰以素白釉、白釉暗花、白釉加青花弦纹较多见<sup>[9]</sup>。

## 2.2 釉的分类、制釉氧化物

不同用途的陶瓷,其制作工艺各不相同,釉的种类和组成也就各不相同。釉的种类很多,可根据制品类型、熔剂和原料组成、制造方法、烧成温度及外观特征等不同角度进行分类。同一种釉按不同的角度划分时,可以有几种名称,例如长石作熔剂的釉可以称为长石釉,也属高温釉、生料釉、碱釉、透明釉等。需要说明,在实际生产中,我们一般习惯以熔剂原料组成来做釉的划分标准。随着陶瓷品种不断发展,新型装饰釉的不断出现,按其外观特性的划分越来越被大众所接受。比如本文所研究的高温白釉,就是以其外观特性来划分的。

釉用原料分为两种:天然矿物原料(如石英、长石、高岭土、石灰石、方解石、滑石、锆石英等等)和化工原料(如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、硼酸、硼砂等等)。制釉所用的原料能给釉的组成提供一种或一种以上的氧化物,这些氧化物决定着釉的性质<sup>[1]</sup>。

## 2.3 釉配方的物理化学基础

釉是由酸性氧化物( $\text{SiO}_2$  或  $\text{B}_2\text{O}_3$ )和碱性氧化物( $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{ZnO}$  等)组成。在高温下熔成液态,而在冷却过程中逐渐凝固,最后形成玻璃态的硅酸盐或硼硅酸盐。从物理和化学方面看,釉与玻璃有很多相似之处,如各向同性,无固定的熔点,具有光泽透明,不透水等特性。但从化学组成、制作方法以及应用方面来看,釉与玻璃有本质区别。按照各成分在釉中所起的作用,可将釉的组分归纳为以下几类:

### 2.3.1 网络形成剂

玻璃相是釉的主相。釉的结构和玻璃的结构是相似的。形成玻璃的主要氧化物(如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 在釉层中以四面体的形式相互结合为不规则网络,所有它又称为网络形成剂。

### 2.3.2 助熔剂

在釉料融化过程中,这类成分能促进高温分化反应,加速高熔点的晶体(如  $\text{SiO}$ ) 化学键的断裂和生成低共熔物。助熔剂还起着调整釉层物理化学性质(如机械性质、热膨胀系数、黏度、化学稳定性等)的作用。它不能单独形成玻璃,一般处于玻璃网络之外,所以又称为网络外体或网络



修饰剂、网络调整剂。常用的助熔剂化合物为  $\text{LiO}$ 、 $\text{NaO}$ 、 $\text{KO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaF}$  等。

这类氧化物  $\text{M-O}$  键的单键强度均小于  $250\text{kJ/mol}$ 。它们的离子性强。阳离子的电场强度较小时（如碱金属氧化物），氧离子易摆脱阳离子的束缚，起断网作用，是玻璃网络结构松散，热膨胀系数增大、化学稳定性和黏度、硬度均下降。当阳离子的电场强度较大时（如碱土金属氧化物），缺能是断键积聚（但这与釉中  $\text{RO}+\text{RO}$  的含量有关）<sup>[2]</sup>。

## 2.4 提高白度的可行途径

白度是某些陶瓷制品质量的重要指标之一。胎体白度是反应瓷胎选择性吸收大小的参数。选择性吸收越少的胎体白度越高。提高白度可以通过以下途径：采用含铁钛等着色成分少的原料；对原料进行精选；对含钛极少的瓷料采用还原焰烧成；对含钛高的瓷料引入少量的  $\text{CoO}$ ；引入一定量滑石；磷酸盐矿物原料可以减弱  $\text{TiO}_2$  的呈色；使用乳白釉。

以上所述是将胎体看做透明体来讨论的，然而实际上，瓷胎不是透明体，其中 30%—40% 晶相与气孔，玻璃相也因形成机理不同而有不同折射率的玻璃相区，这些相界都会引起乳浊散射，因此，瓷胎是半透明体。它的白度是由投射光进入瓷胎内经过散射后从胎体漫反射出来的光能量来表示的。

## 2.5 高温白釉的影响

高温白釉在现代陶瓷工业中，包括日用陶瓷、建筑陶瓷、卫生洁具等各个方面都具有广泛的应用。本文所研究的高温白釉就是在透明釉的基础上，尝试各种方式增加釉面白度，提高滑石的用量，假如适量的乳浊剂，最后获得高温烧成的不透明白釉。其中滑石和乳浊剂的使用是提高白度的关键。

目前，高温白釉在陶瓷工业中广泛应用。高温白釉能够遮盖坯体的颜色和某些缺陷，丰富陶瓷产品的釉面装饰，同时使得大量劣质原料或工业废渣可以作为坯用原料。这在高品位原料日益枯竭的今天，不仅降低了生产成本，使资源得到了充分的利用，而且可增加产品的花色品种，提高产品档次。

## 2.6 白釉的研究现状

在2002年，朱振峰、陈平、曹升福等人以锆英石为乳浊剂，研制出了烧成温度大于 $1300^\circ\text{C}$ ，白度大于80，符合国标的高温乳浊白釉，并借助于OM、SEM、XRD、等手段，系统的研究了该釉的工艺条件和形成机理，结

果表明：锆英石的最佳引入量为9%~13%， $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 值为7.32:1，作者提出釉层中主要晶体为硅酸锆和石英，影响釉面效果的主要因素有釉料组成、粒度、乳浊剂和溶剂的引入量、 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值、烧成制度。其中 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 值对乳浊度、白度、光泽度及釉温的影响较大。适当降低 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 值有利于乳浊度的提高， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加使得锆英石的熔解度急剧降低。但是如若 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值过低，会提高釉的熔融温度而使釉面质量受到影响，产生缺陷。

陶四班工兵学员在下厂办学过程中，为了进一步提高无锡利民瓷厂出口细瓷瓷件外观质量，针对白釉的试制进行了大量的试验，最后得到配方为(wt%)：长石 50%、石英 24%、滑石 13%、高岭土 10%、桃红泥 3%，外加氧化锌 2%。但该配方仍旧存在一些问题，如：由于中试时，球磨出来的釉浆浓度小而悬浮性太好，因此不利于调整釉浆的浓度。上述原因使施内釉时，达不到所须的浓度，施内釉的浓度比大生产釉小 10Be°左右，浸外釉时，釉晃动厉害，使得浸釉工序操作较难控制。加入少量明矾水后，此现象虽已改善，但还不如原大生产釉的性能好，从烧成后的成品质量来看，虽然该配方有一定的遮盖能力，但由于浓度小，釉层薄，所以对坯体的遮盖能力并不强。坯体内斑点透出，铁质缺陷较多，内釉不太平滑。为了改善这一问题作者建议采取以下措施：原料球磨时加水量可适当少一些，因为要浓缩该配方比稀释要困难些，所以放浆浓度可以大些，这样可能会对球磨增加困难；加入瘠性原料或熟料，能改善釉浆粘性及悬浮性，可将原料中的滑石煅烧一部分。作者还提出瓷器的烧成是一个重要的环节，它直接影响产品的质量，对釉的影响更是如此，如烧成温度过低，还原气氛过浓，氧化时间较短，对釉面的白度、光泽度及其他物理性能都有影响<sup>[4]</sup>。

2002 年 12 月袁青华、钟清莲通过在釉中引入长石、滑石、氧化锌做复合溶剂做乳浊剂，研制出了高温乳白釉，并用正交实验法优选出理想的釉料配方及制备工艺、烧成制度。通过大量的实验，结果表明：高铝高温乳白釉完全适合 95 瓷坯体，作者提出影响釉面效果的主要因素有：原料组成、粒度、配比等，试验得到配方为(wt%)：长石 31%、石英 34%、滑石 6%、高岭土 10%、煅烧氧化铝 6%、锆英石芬 10%、氧化锌 3%。最后作者总结，利用长石、滑石、氧化锌做复合熔剂，用锆英石，氧化锌做乳浊剂，釉料的始熔温度高，熔融范围宽，白度、乳浊度好、光泽强。只要选择符合要求的原料，经过严格的工艺控制，就可以生产出釉面外观符合要求，瓷质内在电性能合格的高温乳白釉产品<sup>[7]</sup>。

### 3.实验

#### 3.1 实验用原材料

本文所用的原材料如表 3.1

表 3.1 实验所用的主要原料

Table3.1 The composition of glaze

名称	化学式	英文
钾长石	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$	K-Feldspar
石英	$SiO_2$	Quartz
滑石	$3 MgO \cdot 4 SiO_2$	Burning talc
高岭土	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	KaoLin
锆英石	$ZrSiO_4$	Zircon
氧化锌	$ZnO$	ZnO
碳酸钡	$BaCO_3$	Barium carbonate
方解石	$CaCO_3$	Calcite

##### 3.1.1 实验原料化学组成

表 3.2 原料组成

Table3.2 The Raw materials of glaze

组成	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CeO_3$	$TiO_3$	$CaO$	$MgO$	$K_2O$	$Na_2O$	$ZrO_2$	烧失
长石	65.79	18.18	/	0.07	/	0.21	0.50	12.58	1.74	/	0.28
石英	97.94	0.17	0.05	/	/	/	/	/	/	/	0.20
滑石	62.96	/	0.03	/	/	0.43	30.7	0.14	0.02	/	5.26
高岭土	46.84	36.64	/	1.04	0.22	0.40	1.00	/	/	/	13.66
锆英石	30.7	/	/	/	0.33	/	/	/	/	68.6	0.25

##### 3.1.2 实验设备

表 3.3 实验设备

Table3.3 The equipment used in the experiment

名称	型号	生产厂家	用途
电子天平	MP5002J	上海舜宇恒平科学仪器有限公司	称量
球磨机	XQM-2X	南京科析实验仪器研究所	球磨
干燥箱	101-3	上海三发科学仪器有限公司	干燥坯体
白度仪	WSB-L	上海精密仪器厂	测量白度
箱式电阻炉	WRP-130	宜兴市前锦炉业设备有限公司	烧成

除了需要上述仪器设备以外，还需要烧杯（100ml）、量筒（10ml、5ml）、玻璃棒、碾钵、药品勺、称量纸、试管刷等常用实验用品。

### 3.1.3 部分釉用原料简介

#### （1）滑石

纯洁的滑石外观呈白色，含杂质的一般为淡绿、浅黄、浅灰等色，具有珠乳光泽，特有的滑腻感，莫氏硬度为 1，比重 2.7-2.8。滑石加热时一般在 600℃左右开始脱水，600℃~1000℃结构水排除，变为顽火辉石。

滑石一般用于制造各种滑石质工业瓷和釉。在瓷坯中加少量的滑石（1-2%），可以提高透明度和白度，并增加瓷中玻璃相的含量，提高致密度。在釉料中使用煅烧过的滑石粉料，以通过破坏滑石原有的片状结构，来达到避免烧成时由于产生各向异性，而引起的釉面开裂。以滑石的形式引进 MgO，有提高乳浊的作用，而且在使用量较高时，釉面也不易收缩，可降低釉料的熔融温度和膨胀系数，改善釉的弹性和热稳定性，提高釉面白度<sup>[10]</sup>。

#### （2）石英

石英，无机矿物质，主要成分是二氧化硅，常含有少量杂质成分如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO 等，为半透明或不透明的晶体，一般乳白色，质地坚硬。石英是一种物理性质和化学性质均十分稳定的矿产资源，晶体属三方晶系的氧化物矿物，即低温石英（a-石英），是石英族矿物中分布最广的一个矿物种。广义的石英还包括高温石英（b-石英）。石英块又名硅石，主要是生产石英砂（又称硅砂）的原料，也是石英耐火材料和烧制硅铁的原料<sup>[2]</sup>。

#### （3）高岭土

质纯的高岭土具有白度高、质软、易分散悬浮于水中、良好的可塑性和高的粘结性、优良的电绝缘性能；具有良好的抗酸溶性、很低的阳离子交换量、较好的耐火性等理化性质。因此高岭土已成为造纸、陶瓷、橡胶、

化工、涂料、医药和国防等几十个行业所必需的矿物原料<sup>[9]</sup>。

#### (4) 长石

长石是钾、钠、钡等碱金属或碱土金属的铝硅酸盐矿物, 晶体结构属架状结构。其主要成分为:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  等。长石族矿物在地壳中分布最广, 约占地壳总重量的 50%。它们是一种普通存在的造岩矿物, 其中 60% 赋存在岩浆中, 30% 分布在变质岩中, 10% 存在于沉积岩主要是碎屑岩中, 但只有在相当富集时长石才可能成为工业矿物。其中前三者居多, 后一种较少。长石的熔点在 1100—1300 摄氏度之间, 化学稳定性好, 在与石英及铝硅酸盐共熔时有助熔作用, 常被用于制造玻璃及陶瓷坯釉的助熔剂, 并可降低烧成温度, 在搪瓷原料工业上用长石和其他矿物原料可配置珐琅。此外, 长石还可用于磨料工业。蓝绿色的微斜长石, 即天河石含 Rb、Cs, 可作为工艺矿石及综合回收 Rb、Cs 的原料。透明长-月光石可作宝石原料<sup>[10]</sup>。

#### (5) 氧化锌

在釉中的作用与用途: 氧化锌在釉中有较强的助熔作用, 能够降低釉的膨胀系数, 提高产品的热稳定性, 同时能增加釉面的光泽与白度, 提高釉的弹性。在扩大熔融范围的同时能够增加釉色的光彩。在含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  较高的釉料中加入氧化锌, 可提高釉面的乳浊性。因为氧化锌能与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成锌尖晶石  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  晶体。在含锌乳浊釉中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能够提高釉面的白度和乳浊度。则可以提高釉面的光泽<sup>[10]</sup>。

#### (6) 硅酸锆

硅酸锆的通式为  $\text{ZrSiO}_4$ , 它一般作为普通陶瓷釉料的乳浊剂使用, 在建筑卫生陶瓷中加入量 10%—16%。它在釉中不仅起乳浊效果,  $\text{SiO}_2$  还可以提高釉的白度和耐磨性, 并能增大抗釉面龟裂和釉面硬度<sup>[8]</sup>。

#### (7) 废瓷粉

普通废瓷粉的化学组成  $\text{SiO}_2$  含量 65%---70% 之间,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在 19%---23% 之间,  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  含量在 3%---5% 之间, 化学组成中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量与长石接近,  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  比长石低, 在一般情况下, 废瓷粉在釉料配方中可以部分代替长石, 使釉料中,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量不发生明显变化, 而降低釉料中碱金属氧化物的含量, 从而提高釉的始融温度。而釉的始融温度提高, 有利于坯体分解物的排出<sup>[9]</sup>。

#### (8) 方解石

方解石、石灰石和白云石属于碱土金属的碳酸盐, 可用作溶剂原料, 方解石的主要成分为  $\text{CaCO}_3$ , 理论组成为  $\text{CaO}$  56%、 $\text{CO}_2$  44%。混有 Mg、Fe、Mn (8% 以下) 等的碳酸盐。

晶体呈菱面体, 有事呈粒状或板状。一般为乳白色或无色, 杂质污染

时可呈暗灰、黄、红、褐色等，玻璃光泽、性脆、硬度为 3，比重为 2.6、分解温度 900℃ 以上，在配制坯料时，方解石起瘠化作用，加热分解后起溶剂作用，会和坯料中的粘土及石英在较低的温度下起反应，缩短烧成时间，并能增加产品透明度，使坯釉结合牢固，在釉料中，它能增大釉的折射率，因此提高釉的光亮度，改善釉的透度<sup>[10]</sup>。

实践证明，以煤作燃料，在还原气氛烧成的条件下，胚入到坯釉中的方解石不宜过多，一般坯料中不宜超过 2%，釉料中不宜超过 3%，否则，在烧成过程中容易使制品产生烟熏等缺陷。

### (9) 碳酸钡

碳酸钡是一种重要的钡化合物，其化学式  $\text{BaCO}_3$ ，分子量 197.35。六角形微细晶体或白色粉末，有斜方、六方、立方三种晶系。由于制备的工艺条件不同，得到的产品的松密度也不同，一般为 0.80~2.11g/cm<sup>3</sup>，颗粒尺寸为 0.1~10μm。密度 4.43 克/厘米<sup>3</sup>，熔点 1740℃(8820 千帕—90 大气压)。热稳定性好，在 1400℃、约 0.1MPa 下分解，放出二氧化碳。微溶于含有二氧化碳的水，当有碳酸或铵盐存在时及在硫酸钠、硫酸镁、硫酸锌、硝酸钙、氯化钙、碳酸钾、氯化镁等浓溶液中时，其溶解度增大。溶于氯化铵或硝酸铵溶液生成络合物，溶于盐酸、硝酸放出二氧化碳。有毒。碳酸钡是制备渗碳剂的组分，用于在高温下钢制件的渗碳（表面硬化）。在电子管制造中用做阴极屏蔽剂。还用作杀鼠药、水澄清剂和填料。此外，也用于仪表、冶金工业，用于配制焰火、制信号弹、陶瓷涂料、制光学玻璃的辅料搪瓷等。有天然碳酸钡矿，由重晶石化学加工制得，或将二氧化碳通入氢氧化钡溶液，或将碳酸钠溶液跟硝酸钡溶液混合制得。

在陶瓷方面，碳酸钡在釉料中的应用也非常广泛，在一定的条件下，适量的碳酸钡能提高釉面细腻度，光泽度，以及白度<sup>[10]</sup>。

## 3.2 实验步骤及流程图

本实验的主要步骤如下：

- (1) 按配比称干料 100 克配制；
- (2) 加水约 75 克
- (3) 球磨约 25 分钟
- (4) 将釉料从陶罐中倒入杯子，搅拌釉浆，可按釉浆的稠度，决定再加水，搅拌直至密度适中。
- (5) 把准备好的经干燥的素坯用砂纸打磨光滑，若坯体表面有太大的凹凸，可用刀片削平再用砂纸打磨，用湿海绵擦拭润湿。
- (6) 密度调好后，采用浸釉的方法施釉。
- (7) 将施好釉的坯放入烘箱，待干燥后再进行烧成。

具体工艺流程图如图 3.4。

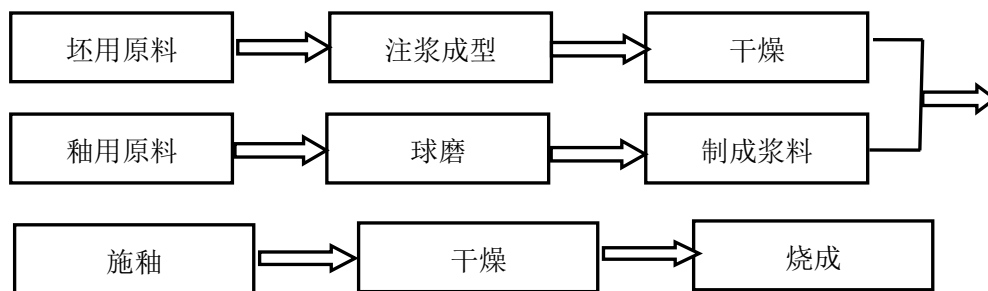


图 3.4 工艺流程图

Fig.3.4 The process of experiment

### 3.3 实验配方

为了使烧成后的釉面效果能够好，是经济分析能够划算，我们可以通过多方面的考虑、根据实验过程中所遇到的问题，来进行一步步的调整与改良。

确定釉料的配方，首先要考虑不同的制品对釉性能的不同要求，例如对于日用瓷，要求其具有良好的透明性、高白度、光泽度；墙地砖要求其高硬度，耐磨性能、热稳性能、耐酸性能。化学稳定性好；电瓷则要求好的绝缘性能等。其次，要求釉料组成适应坯料性能及其烧成工艺。

选择原料的主要依据分别是以下几点：根据坯料烧结性能来调节釉的熔融性质；坯、釉的热膨胀系数、弹性模量相适应；坯釉化学组成相适应；釉料对釉下彩和釉中彩不致溶解和变色；合理地选用原料。总之，在选用原料时要考虑多方面的要求，取长补短以满足需要。

为了使烧成后的釉面效果能够好，是经济分析能够划算，我们可以通过多方面的考虑、根据实验过程中所遇到的问题，来进行一步步的调整与改良。经过大量的试验与探究所得配方范围，见表 3.5。

表 3.5 配方范围

Table 3.5 The range of formula				
长石	石英	滑石	高岭土	锆英石
49~56	20~28	10~25	8~13	8~15

根据反复的调整与进一步探究，得确定本实验的可行性高温白釉的配方，见表 3.6

表 3.6 可行性实验配方

Table 3.6 Easibility experiment prescription

长石	石英	滑石	高岭土	锆英石
52	22	12	12	10

### 3.3.1 单因素实验

由于长石、石英、滑石对高温白釉的影响较大，故本实验采取控制其他原料不变，通过改变其中一种来考察釉面效果。

控制其他物质量不变，改变长石的量，以 50、54、56、58 为标准来考察釉面效果，见表 3.7。

表 3.7 长石的影响

Table 3.7 Feldspar influence

原料 序号	长石	石英	滑石	高岭土	锆英石
A-1	50	22	12	12	10
A-2	54	22	12	12	10
A-3	56	22	12	12	10
A-4	58	22	12	12	10

控制其他原料不变，改变石英的用量，以 20、21、23、24 为标准来考察釉面效果，见表 3.8。

表 3.8 石英的影响

Table 3.8 Quartz influence

原料 序号	长石	石英	滑石	高岭土	锆英石
B-1	52	20	12	12	10
B-2	52	21	12	12	10
B-3	52	23	12	12	10



B-4	52	24	12	12	10
-----	----	----	----	----	----

控制其他原料不变，改变滑石的用量，以 10、14、16、18 为标准来考察釉面的效果，见表 3.9。

表 3.9 滑石的影响

Table 3.9 Talc influence

原料 序号	长石	石英	滑石	高岭土	锆英石
C-1	52	22	10	12	10
C-2	52	22	14	12	10
C-3	52	22	16	12	10
C-4	52	22	18	12	10

### 3.3.2 正交实验

根据前面实验设计，高岭土、锆英石的用量不变，采用三因素三水平对其余因素进行优化调整。实验设计表头见表 3.10。

表 3.10 正交实验表头设计

Table 3.10 Orthogonal test table design

原料 水平	长石	石英	滑石
1	50	20	12
2	52	22	16
3	56	24	20

其余加入量为：高岭土 12、锆英石 10。

最后确定正交实验表，见表 3.11。

表 3.11 正交表

Table 3.11 Orthogonal table

因素 试验号	长石	石英	滑石
1	50	20	12
2	50	22	16
3	50	24	20
4	52	20	16
5	52	22	20
6	52	24	12
7	56	20	20
8	56	22	12
9	56	24	16

### 3.4 烧成制度

烧成制度如图 3.12 所示：

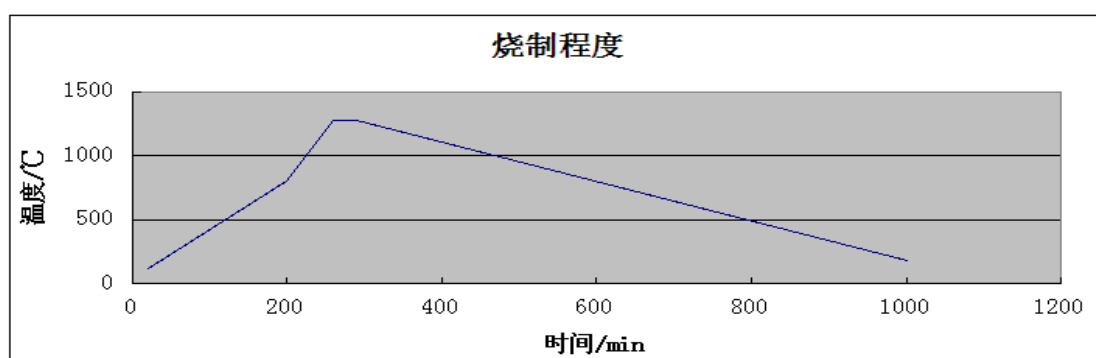


图 3.12 烧成制度

Fig 3.12 Firing system

图 3.12，纵坐标表示烧成温度（℃），横坐标表示烧成时间（min）。随

着温度的升高，当温度达到  $1280^{\circ}\text{C}$  时达到最高，保温一定时间后，最后慢慢开始降温。

## 4.结果分析与讨论

### 4.1 单因素试验分析

对改变单因素的实验成品进行分析和探讨。

#### 4.1.1 长石的影响

改变长石的加入量进行单因素实验的测试结果见表 4.1 和图 4.2。

表 4.1 长石的影响

Table4.1 Feldspar influence

序号	白度	釉面效果	品质
A-1	72	极少针孔，釉面光滑	最佳
A-2	70	一些针孔，釉面较好	一般
A-3	68	有些针孔，釉面一般	一般
A-4	64	一些针孔，釉面粗糙	差

图 4.2 长石的影响

Fig 4.2 Feldspar influence

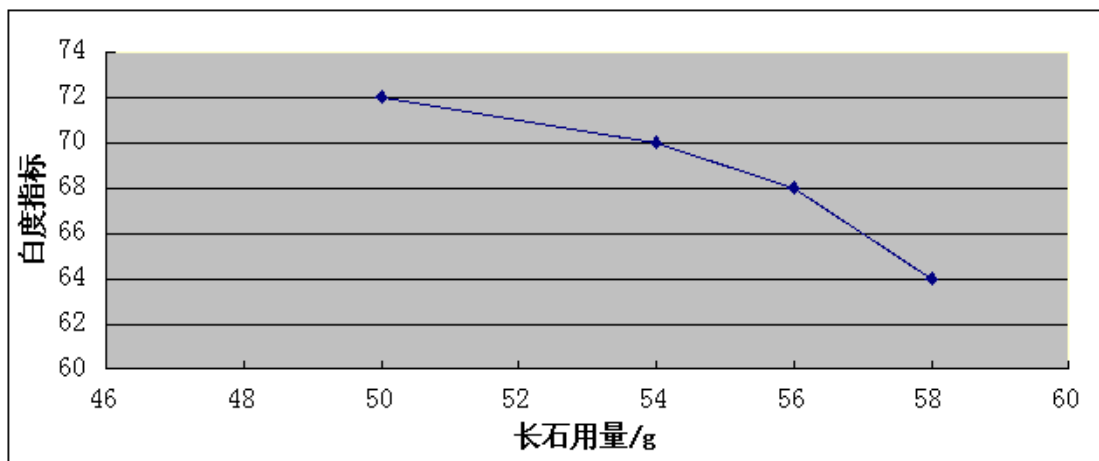


图 4.2 是长石含量不同对釉面白度的影响，其纵坐标表示釉面白度，很坐标表示长石加入量。钾长石通常也称正长石具有熔点低（ $1150\pm 20^{\circ}\text{C}$ ）融融温度范围较宽、熔融间隔时间长熔融粘度高等特点，主要用来提高釉料配料氧化铝含量降低熔融温度和增加碱含量减少碱用量<sup>[10]</sup>。从图中可以直观的看出，随着长石用量的增加，釉面的白度不断下降，特别是从长石加入量为 54g 开始，釉面白度急速下降，在 A-4

组试验中，当长石加入量为 58g 时釉面白度差，釉面效果差，在 A-1 组试验中，可以看出，当长石的用量在 50g 时效果最佳。

### 4.1.2 石英的影响

改变石英的加入量进行单因素实验的测试结果见表 4.3 和图 4.4。

表 4.3 石英的影响  
Table 4.3 Quartz influence

序号	白度	釉面效果	品质
B-1	72	几个针孔，釉面光滑	最佳
B-2	71	几个针孔，釉面较好	较好
B-3	68	一些针孔，釉面一般	一般
B-4	66	一些针孔，釉面一般	差

图 4.4 石英的影响  
Fig4.4 Quartz influence

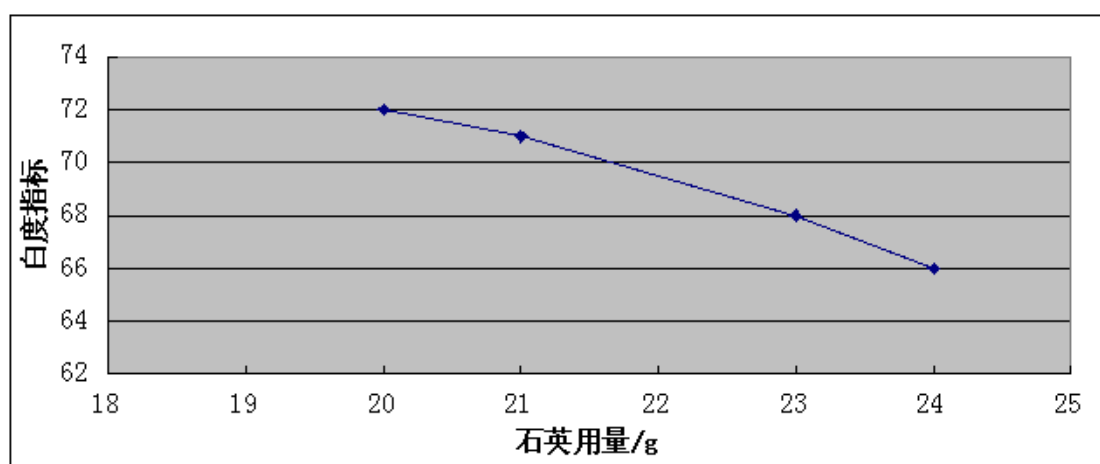


图 4.4 是石英用量不同对釉面白度的影响，纵坐标表示釉面白度，横坐标表示石英的用量。在陶瓷生产声中，石英原料的质量应该从化学成份上考虑，一般要求  $\text{SiO}_2$  应大于 97%。铁、钛总量应小于 0.5%，所以在实验中应根据实验使用石英的成分，通过实验的不断探究寻求最佳值<sup>[10]</sup>。从图中可以看出，随着石英用量的不断增加，白度指标不断下降渐渐接近透明釉，在 B-4 组试验中，当石英加入量为 24g 时，白度差，釉面效果一般，在 B-1 组试验中，当石英用量为 20g 时效果最佳。

### 4.1.3 滑石的影响

改变滑石的加入量进行单因素实验的测试结果见表 4.5 和图 4.6。

表 4.5 滑石的影响

Table 4.5 Talc influence

序号	白度	釉面效果	品质
C-1	64	一些针孔，釉面差	差
C-2	70	几个针孔，釉面较好	较好
C-3	73	几个针孔，釉面较好	较好
C-4	76	几个针孔，釉面良好	最佳

图 4.5 滑石的影响

Fig 4.5 Talc influence

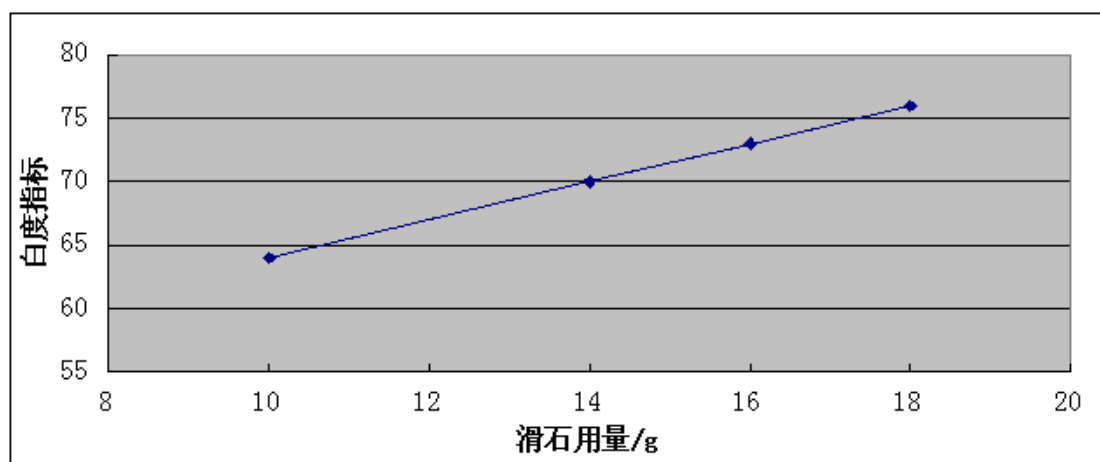


图 4.4 是石英用量不同对釉面白度的影响，纵坐标表示釉面白度，横坐标表示石英的用量。滑石的引入，有提高乳浊的作用，当使用量适宜时，可以提高釉面光滑度，可降低釉料的熔融温度和膨胀系数，改善釉的弹性和热稳定性，提高釉面白度<sup>[10]</sup>。从图中可以看出，随着滑石的用量增加，釉面白度不断提高，且递增斜率较大，可见滑石在高温白釉中，对于白度的提高有着显著的作用，在 C-1 组试验中，其中当滑石用量为 10g 时，釉面白度差，釉面差，在 C-4 组试验中，当滑石用量为 18g 时为最佳，釉面白度良好，釉面良好。

在本次单因素实验中，常常会出现釉面产生针孔的现象，为什么会产生针孔，我们该怎么避免产生针孔。坯体干燥不完全，含有一定量的自由水时，使得该位置的湿度相对偏高且收缩小，颗粒间隙较大，在施釉过程

中吸入到坯体中的水分，比较容易在该部位达到瞬间的饱和，出现釉浆不易干固的现象。当吸入坯体重的水分在坯温的作用下气化时，使得水汽排出与釉面该部分干固同时进行，最后由于釉浆的逐渐干固。在该部位会出现许多针孔，在烧成后会更加明显。施釉工艺也很重要，生坯表面落有灰尘，施釉前应该清理干净，如若未清理，在釉烧过程中会出现针孔。施釉速度不宜过快，釉面易封闭坯体表面颗粒间空气，这些空气最终冲破釉面逸出从而引起针孔。釉用原料中碳酸盐及其他有机物含量过多时，在烧成过程中，随着温度的逐渐升高，碳酸盐、有机物等会逐渐分解产生气体，这些气体会通过颗粒间隙冲出釉层，形成针孔。为了避免针孔我们应当确保坯体在施釉之前保持干燥，可适当在烘箱内干燥一段时间。并且无论是在施釉还是在烧成的过程中，尽量避免落灰。在选用原料、调整配方的同时，尽量控制配方中碳酸盐的含量以及有机物的含量<sup>[11]</sup>。

为什么釉面会出现气泡？原料含有有机物或碳素过多时，在烧成过程中由于升温过快，氧化气氛不足等原因下，在氧化分解阶段没有完全反应，而在高温阶段，在釉面熔融时氧化分解，产生气体，从而形成气泡。施釉时坯体过干、过热，不但使釉料未能被坯体均匀吸收，同时还易封闭气孔，使釉中水蒸汽无法外排而形成气泡。釉浆密度不适宜，过细或过稠，或釉浆存放太久，有杂质介入。避免气泡我们应当注意，保证坯体适宜上釉。在选择原料，调整配方的同时，应注意控制好原料中碳素，有机物的含量。保证釉浆的密度适宜，卫生保存<sup>[12]</sup>。

## 4.2 正交实验分析

### 4.2.1 正交试验白度分析

根据试验，对 1280℃ 下烧制的产品进行正交试验白度分析，从而得到白度的因素指标和极差。见表 4.6。

表 4.6 正交表

Table4.6 Orthogonal table

因素 试验号	长石 (A)	石英(B)	滑石(C)	白度
1	1(50)	1(20)	1(12)	57
2	1	2	2	66
3	1	3	3	72

4	2(52)	1	2(16)	61
5	2	2(22)	3	78
6	2	3	1	68
7	3(56)	1	3(20)	63
8	3	2	1	47
9	3	3(24)	2	46
$K_1$	195	181	172	T=558
$K_2$	207	191	173	
$K_3$	156	186	213	
$\overline{K_1}$	65	60	57	
$\overline{K_2}$	69	64	58	
$\overline{K_3}$	52	62	71	
R	17	4	14	

根据 1280℃ 下烧制的瓷片的白度的因素指标，得出白度的曲线图。见表 4.7。烧成试样照片见图 4.8。

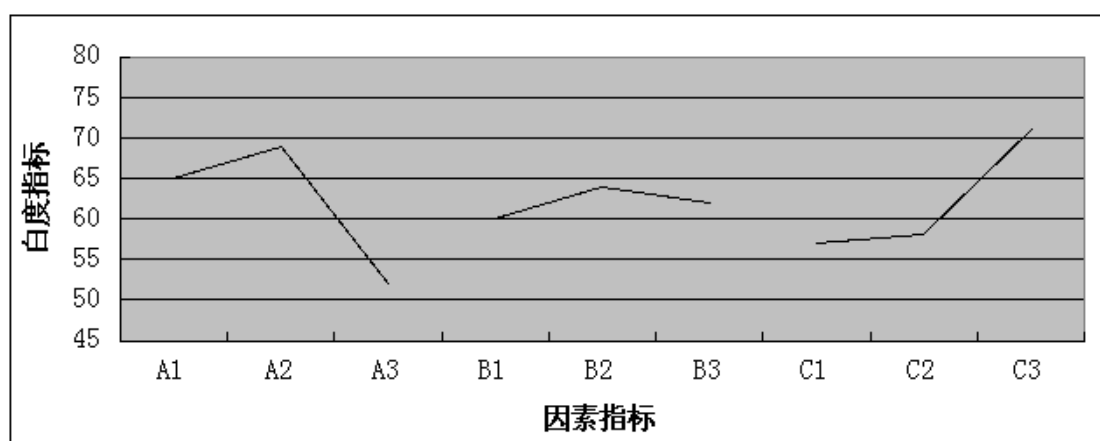


图 4.7 白度曲线

Fig4.7 Whiteness curve





图 4.8

Fig 4.8

根据表 4.6，图 4.7，图 4.8 可得：

（1）按极差大小排列出各因素主次顺序

主——→次

白度：A C B

从表 4.2 的计算结果和图 4.3 看出：

因素 A：长石的用量为 52g 时白度最高；

因素 B：石英的用量为 22g 时白度最高；

因素 C：滑石用量越多，白度越高，以 20g 为最好。应进一步探索用量更多的情况。

由上综合起来可以确定最优的水平组合为： $A_2B_2C_3$

即最佳方案是：52g 长石 22g 石英 20g 滑石

#### 4.2.2 针对正交实验的釉烧结果进行釉面分析

釉面情况见表 4.9。

表 4.9 正交实验的釉烧结果

Table 4.9 results of orthogonal experimental glaze firing

试验号	效果
1	白度一般，针孔细小
2	白度比上一组略好，针孔略大
3	白度较好，釉面光滑

4	白度比上一组略低，针孔细小
5	白度好，釉面光滑细腻
6	白度和第三组接近，针孔略微
7	白度一般，釉面一般
8	白度差，针孔细小
9	白度差，针孔比上一组粗大

在高温白釉的制备中，在提高白度方面，从正交试验的结果可以看出，滑石起到了明显有效的作用，对于滑石的作用及用量，应在正交实验分析后做进一步的研究。

### 4.3 滑石作用的进一步研究

通过正交实验的结果分析，滑石的用量还应继续探究，由图 4.3 可制定配方，表 4.10。烧成试样照片见图 4.11。

表 4.10 滑石作用的深入研究

Table4.10 Effect of in-depth study of talc

原料 序号	长石	石英	滑石	高岭土	锆英石
E-1	52	22	25	12	10
E-2	52	22	30	12	10



图 4.11

Fig4.11

E-1 和 E-2 釉面均光滑，白度比正交实验中第 5 组要高，而 E-1 和 E-2 的白度相近，E-2 略优，所以取 E-2 为最佳配方。

在锆英石适当的乳浊效果下，对高温白釉的白度提高有着显著效果，尽管在用锆做乳浊剂的同时，会带来一定的缺陷，例如容易产生波纹和针孔，但通过一定手段能够将这种缺陷降到最低，甚至能完全消除，所以在锆英石的使用量上要多加注意。特别是在高温白釉中，锆英石用量不宜过高，而滑石的作用效果更佳。

#### 4.4 高温作用的进一步研究

通过查阅资料的高温釉一般都是  $1300^{\circ}\text{C}$  以上烧成制度烧成的釉，而本文的烧成最高温度为  $1280^{\circ}\text{C}$ ，因此应当再做进一步研究，提高烧成温度，配方取表 4.10 中的 E-2，标注序号为 E-3。烧成试样照片见图 4.12。



图 4.12

Fig4.12

E-3 ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) 所得试样如图 4.11，釉面光滑，白度与 E-2 ( $1280^{\circ}\text{C}$ ) 并无区别，所以在温度上， $1280^{\circ}\text{C}$  在该配方中是最佳温度且节约能源。

## 5.结论

- 1.通过正交实验和单因素实验法制得了高温白釉的最佳配方组成为：长石 41%、石英 17%、滑石 24%、高岭土 10%、锆英石 8%。
- 2.球磨最适时间是 25min，上釉厚度约 0.6mm。
- 3.该高温白釉的最佳工艺是：1280℃、烧成周期大约为 260min、保温时间为 30min。
- 4.该高温白釉中，滑石的用量对白度的影响最大。

## 6.经济分析

根据公司给出的各种原料价格以及对市场价格的了解，我们可以对实验优选出的适合公司生产工艺的最佳配方的釉料的成本价格、销售价格及其利润率做一个大概的估算。

### 6.1 单位样品的原材料成本核算

按配方的计算关系，估计成本得出以下数据，见表 6.1：

表 6.1 原料价格表

Table 6.1 Raw material price list

原料	长石	石英	滑石	高岭土	锆英石
单价 (元/千克)	0.3	0.2	0.8	1.0	4.5
用量 (千克)	41	17	24	10	8
总计 (元)	12.3	3.4	19.2	10	36

每吨高温白釉的成本费 =  $(12.3 + 3.4 + 19.2 + 10 + 36) / (41 + 17 + 24 + 10 + 8) \times 1000 = 809$  (元/吨)

### 6.2 能耗、水电设备折旧

假设釉料的回收率为 96%，水电费、人工费、折旧费、企业管理费等占总费用的 10%，则一顿高温白釉的成本大约为：

$$809 + 809 \times (1 - 0.92) + 809 \times 15\% = 995.07 \text{ (元/吨)}$$

### 6.3 税收与利润

通过了解，市场上一般销售的高温白釉料价格为 2100 (元/吨)，假设税收为营业额的 8%，则：

$$\text{高温白釉的总成本费} = 995.07 + 2100 \times 8\% = 1163.07 \text{ (元/吨)}$$

$$\text{利润率} = (2100 - 1163.07) / 1163.07 \times 100\% = 80.56\%$$

从上可看出，用该高温白釉给公司带来良好的经济效益，所以该配方可以通过更加专业的适当调整后在公司进行小试、中试以及大规模的生产。

## 7.致谢

时光飞逝，转眼间历时一个学期的毕业设计也接近尾声。在进行毕业设计的这段时间里，我接触了很多新鲜的东西，从中学到了不少在课堂上无法学到的东西，同时也认识到自己的理论知识并没有学扎实，通过这次实验使得自身各方面的能力都有较大的提高；

首先，在查阅资料方面，除了最基本的检索方法外，还学到了许多新的信息检索方法；第一次开始真正接触和学习外文文献，使我眼界更加开阔，调研工作也更加全面；其次，通过解决实验初期遇到的疑难问题，让我分析问题与解决问题的能力有很大的提高，并且认识到交流可以很好地促进问题的解决，这一点对于将来的工作生活来说是十分重要且有意义的；另外，自己动手完成实验锻炼了实践动手能力。

能够完成我的毕业设计课题，首先，要感谢我的指导老师况慧芸老师，在课题进行期间，况老师在课题调研、实验设计与操作以及论文的写作与修改等方面都给予了我全面细致的指导，而她严谨的治学态度、丰富的实践经验、渊博的理论知识以及灵活的思维模式更是让我获益良多。同时还要特别感谢况老师在我实验期间给予的耐心帮助。

在此，谨向况慧芸老师，表示衷心的感谢！

我的本科学习阶段即将结束，我非常感谢那些帮助过我的人，也非常感谢向我提意见的老师及同学，在此向他们表示我最诚挚的谢意！

## 8.参考文献

- [1] 西北轻工业学院等编《陶瓷工艺学》，中国轻工业出版社，1997.7
- [2] 马铁生主编《陶瓷工艺学》，中国轻工业出版社第二版，2010.6
- [3] 王瑞生《羧甲基纤维素钠在卫生陶瓷釉浆中的应用》，陶瓷，2001.12
- [4] 陈磊、陈谦达《减少釉面针孔，提高瓷砖档次》，山东陶瓷，1996 第 01 期.1996.1.3
- [5] 林祥《陶瓷釉面气泡的产生及客服方法》，佛山陶瓷网，2008.4.15
- [6] 未知.百度百科.
- [7] 刘荣海《出口陶瓷锆白釉的研究》江苏陶瓷，第 37 卷第 4 期，2004.1.4
- [8] 刘淑华《低锆乳浊釉及其结构研究》，武汉理工大学，2010.8
- [9] 李家治《中国古陶瓷科学技术研究主要成就》，硅酸盐通报，1985
- [10] 尹承楚《原料与坯釉料配制》，景德镇陶瓷杂志社，1985.5
- [11]Violeta Lazica.ctc Characterisation of lustre andpigment composition in ancient potteryby laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy[J].Joural of the amerrican ceramic society, 2008.11
- [12]J.Molera,etc.Lustre recipe from a Medieval workshop in Paterna,[J].journal of the amerrican ceramic society, 2001.11