

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文

以半风化花岗岩在乳浊釉中应用研究

学 号：	<u>201030451336</u>
姓 名：	<u>李 玫</u>
专业班级：	<u>无机非金属材料 3 班</u>
指导老师：	<u>刘属兴教授</u>
完成日期：	<u>2014.5.23</u>

工程系

摘 要

乳浊釉是陶瓷坯体上不透明的玻璃状覆盖层，可以遮盖坯体的颜色和缺陷。陶瓷产业广泛使用价格昂贵的锆英石为乳浊剂的锆乳浊釉，生产成本高。

花岗岩是一种酸性岩浆经冷却凝固形成的火成岩，主要成分是钾长石、钠长石、石英和云母，可以作为未风化的花岗岩，作为板材使用，但半风化花岗岩硬度小，不能作为板材使用。用花岗岩来制备乳浊釉不仅能够解决花岗岩带来的环境污染问题，而且能够使之得到充分的利用，带来良好的经济效益。

本课题所用原料为石英、长石、锆英石、方解石、高岭土、半风化花岗岩、白云石、滑石，通过多次的试验，改变配方或者烧成制度来获得所需釉面。结果表明，锆英石作为乳浊剂，对乳浊釉釉面效果的影响最大，并得出了最佳的乳浊釉配方。

半风化花岗岩是开采稀有金属钽铌产生的矿业固体废弃物，本课题受江西宜春某企业的委托，通过对半风化花岗岩的化学分析，矿物成分分析研究，开展了半风化花岗岩在陶瓷釉料的应用研究工作，本人承担以半风化花岗岩为主要原料试制乳浊釉。在实验过程中，将各原料按质量比混合后和水 1:0.7~0.9 混合，球磨 30 分钟，以 1260℃ 烧成，然后自然冷却。釉面的乳浊效果受配方组成、烧成制度、冷却速度影响。

关键词：乳浊釉 半风化花岗岩 矿业固体废弃物

Abstract

Opacified glaze is ceramic body on the opaque glass cover layer, can cover the body color and defects. Ceramic industry widely used zircon expensive as opacifier glaze high production cost.

Granite is an igneous rock formation of acidic magma cooling solidification, the main is component of potash feldspar、albite、quartz and mica, it can be used as the unweathered granite, as the plate, but the semi weathered granite hardness is small, cannot be used as a plate. Granite to prepare glaze can not only solve the problem of environmental pollution caused by granite, but also can make full use of it and bring good economic benefit.

This topic is used materials quartz、feldspar、zircon、calcite、kaolin、semi weathered granite、dolomite and speckstone, through repeated test, Change the formula or firing glazed required for the system. Including zirconium stones as opacifying agent, the research on the influence of zirconium opacifying glaze.

Semi weathered granite mining solid waste mining rare metal tantalum niobium production, this project commissioned by a company in Jiangxi Yichun, Through chemical semi weathered granite analysis, analysis of mineral composition, the semi weathered granite in the application of ceramic glaze, I undertake to semi weathered granite as the main raw material manufacture opacified glaze. In the course of the experiment, all the raw materials are mixed according to the mass ratio of 1:0.7~0.9 and water mixture, ball mill for 30 minutes, with 1260 °C firing, and natural cooling. Opacifying effect glazed by composition, sintering, cooling speed.

Keywords: Opacified glaze Semi weathered granite mining solid wastes

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
1 前言.....	1
2 文献综述.....	2
2.1 釉的种类和制釉原料.....	2
2.1.1 釉的种类.....	2
2.1.2 制釉氧化物及作用.....	3
2.2 乳浊釉.....	4
2.2.1 乳浊釉的概念.....	4
2.2.2 乳浊釉的分类.....	4
2.2.3 影响乳浊釉的因素.....	5
2.2.4 乳浊釉及其种类的显微结构.....	5
2.3 花岗岩.....	6
2.3.1 花岗岩的概念和形态特征.....	6
2.3.2 花岗岩的成分及分类.....	7
2.4 课题任务和研究内容.....	7
3 实验部分.....	8
3.1 实验仪器及设备.....	8
3.2 试验工艺流程.....	8
3.2.1 试验工艺流程图.....	9
3.3 烧成制度.....	9
3.4 实验原料.....	10
3.4.1 釉用原料及化学成分.....	10
3.4.2 坯用原料.....	11
3.4.3 釉料配方及说明.....	11
3.5 实验过程.....	12
4 实验结果与分析.....	15
4.1 实验烧成效果.....	15
4.2 最佳乳浊釉配方.....	19
4.3 实验中各种因素影响的分析.....	19
4.4 实验中各种常见缺陷的分析.....	20
4.5 乳浊釉最佳配方的化学组成及釉式.....	20
5 结论.....	22
6 经济分析.....	23

7 参考文献	25
8 致谢	26

1 前言

随着生活不断地发展,乳浊釉也已在陶瓷工业中广泛应用,可以掩盖住坯体的杂色和缺陷,丰富陶瓷的产品的装饰。乳浊釉就是白色不透明的光泽釉,根据乳浊粒子的聚集状态,乳浊釉可分为三类:一是晶像乳浊釉;二是分相乳浊釉;三是气相乳浊釉。乳浊釉也可以说是光泽失透釉。乳浊釉、无光釉都可以分为不透明的(全乳浊釉、全无光釉)和半失透的釉(半乳浊釉、半无光釉),也就是说无光釉具有一定的乳浊效果,其乳浊能力取决于结晶的数量和结晶尺寸的大小;而结晶釉只在结晶部位出现失透和半失透。

花岗岩是酸性岩的深成侵入岩的主要代表,颜色为浅粉红色、肉红色、灰红色。全晶质中粒到粗粒、等粒结构或似斑状结构、块状结构。它属于火成岩中的一种,火成岩是由含有硅酸盐(Silicate)熔融物的岩浆或熔岩冷却固化结晶形成的一种物质。当熔化的岩浆凝固结时,矿物即形成于火成岩,像橄榄石、辉石之类。其密度最大的铁镁硅酸盐矿物,在岩浆温度最高时形成;密度较小的混合花岗岩(Migmatitic granite)矿物,如长石和石英,则在冷却的后期形成。形成于熔岩中的矿物,通常可以毫无拘束地生长,并有发育完好的晶形。

本课题受宜春某企业委托开展了主要研究以半风化花岗岩为主要原料制备乳浊釉。半风化花岗岩是花岗岩受风力、水力侵蚀等作用长期暴露地表发生风化作用,部分细粒钾长石和钠长石转化成高岭石,部分白云母转化成水云母所致。由于半风化花岗岩发生了风化,硬度较低,不能作为花岗岩板材的原料,因此它在陶瓷坯釉的应用研究工作中有良好的社会意义和经济意义。

2 文献综述

釉是附着于陶瓷制品表面上无色或有色的玻璃质薄层，是将化工原料和矿物原料按一定比例混合均匀研磨而成釉浆，施于坯体表面。从微观结构看，含玻璃态物质和少量气泡、未熔融石英颗粒及冷却时析出的晶体。具有类同于玻璃态的物理和化学特性，不透水，平滑而有光泽，不易沾污，并可提高制品的机械强度、热稳定性和化学稳定性^[1]。釉面还可采用各种装饰以增强制品的艺术效果。随着科技技术飞速的发展，釉料的制备和测试能力得到了不断的提高，釉料生产也逐渐走向现代化、产业化，与我们的生活息息相关。

本次课题受宜春某企业委托的任务是研究以半风化花岗岩为主要原料制备乳浊釉，是属于釉中的一种。

2.1 釉的种类和制釉原料

2.1.1 釉的种类

釉的用途广泛，品种繁多，从材料学的角度来说，釉的组成（主要是溶剂的种类和质量）应该是分类的重要依据。因为它决定了釉的性能，根据它还可以大致釉料的烧成温度。

下面介绍几种常见的釉料的分类方法：

1、按坯体的类型分类：瓷釉、陶釉。瓷釉又可以分为硬瓷釉和软瓷釉。

2、按烧成温度分类：低温釉 $<1100^{\circ}\text{C}$ 、中温釉 $1100\sim1250^{\circ}\text{C}$ 、高温釉 $>1250^{\circ}\text{C}$ 。

3、按制备方法分类：生料釉、熔块釉、挥发釉。生料釉是将制釉原料混合后直接加水研磨，调成釉浆。熔块釉是先将原料中部分溶于水的原料及含铅、钡等有毒的化工原料，经高温熔化，并投入冷水急冷，制成熔块，然后再与其他生料混合研磨制成釉浆。挥发釉是在坯体煅烧至高温时，直接向窑内投入食盐、锌盐等挥发物，使之与坯体表面发生反应^[2]，形成薄层玻璃釉层。

4、按釉的组成分类，有石灰釉、长石釉、铅釉、硼釉、熔盐釉、钙釉、钡釉等

5、按釉面特征分类：透明釉、乳浊釉、结晶釉、碎纹釉、无光釉等。

2.1.2 制釉氧化物及作用

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、滑石、方解石、锆英石等）和化工原料（如 ZnO 、 SnO 、硼酸、硼砂等）。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，这些氧化物决定釉的性质，下面分别说明主要制釉氧化物的作用和特点^[3]。

(1) SiO_2

SiO_2 主要由石英引入，另外，黏土和长石也可以引入一部分， SiO_2 是釉的主要成分，一般含量在 50% 以上，其作用主要有：①提高釉的熔融温度和黏度；②给釉以高的机械强度（如硬度、耐磨性）；③提高釉的白度、透明性、化学稳定性；④降低釉的热膨胀系数。

(2) Al_2O_3

Al_2O_3 主要由黏土、长石、冰晶石、氧化铝、氢氧化铝等引入，是形成釉的网络中间体，既能与 SiO_2 结合，也能与碱性氧化物结合。其作用主要有：①提高釉的熔融温度和黏度；②降低釉的热膨胀系数；③防止釉面龟裂；④提高化学稳定性、硬度和弹性。

(3) CaO

CaO 主要由方解石、大理石、白云石、石灰石（工业重钙、沉淀碳酸钙）、硅灰石、钙长石等引入。 CaO 在釉中是主要熔剂，在 Sk_4 温度以上。其主要作用是：①降低硅釉的黏度；②提高釉的流动性和釉面的光泽度；③对有些釉可增强釉的着色能力，但是会使釉面白度降低；④增加釉的抗折强度和硬度；⑤降低釉的热膨胀系数；⑥提高釉的化学稳定性和悬浮性。

(4) MgO

MgO 主要由菱镁矿、白云石、滑石引入， MgO 与 CaO 类似，是强的活性助熔剂。其主要作用是：①提高釉熔体的流动性；②促进坏釉中间层的形成，从而釉面的龟裂；③以滑石加入可提高乳浊性的作用；④与锆英石同时加入，乳浊效果更加明显，可提高白度。

(5) Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O

Li_2O 来源于锂云母、锂辉石、钛酸锂、硅酸锂、碳酸锂等。 Na_2O 来源于钠长石、硼砂、碳酸钠、硝酸钠。 K_2O 来源于钾长石、碳酸钾、硝酸钾。它们都是强助熔剂，能降低釉的熔融温度和黏度，能增大熔体的折射率，从而提高其光泽度，降低釉的化学稳定性、力学强度。作为助溶剂，其效果： $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ 。

(6)ZnO

ZnO 直接以氧化锌或碳酸锌引入，ZnO 可使釉易熔，降低高温釉的烧成温度，对釉的力学强度、弹性、熔融性能和耐热性能均能起到良好的作用，还能增加釉的光泽度、白度、增大釉的成熟温度范围。ZnO 和 SnO₂ 共同使用时，能获得良好的乳浊效果。

(7)B₂O₃

B₂O₃ 由硼砂、硼酸、硼钙石、硼镁石、方硼石引入。B₂O₃ 是釉的重要成分，是强助熔剂。B₂O₃ 能与硅酸盐形成低熔点的混合物，降低釉的熔融温度。B₂O₃ 的加入增大釉的折射率，提高光泽度，用量适当可降低热膨胀，用量过多，热膨胀反而增大，同时也降低釉的耐酸和抗水侵蚀能力。

2.2 乳浊釉

2.2.1 乳浊釉的概念

乳浊釉即白色不透明光泽釉，又称“盖地釉”。陶瓷坯体上不透明的玻璃状覆盖层，可以用来掩盖坯体的颜色和缺陷，是在普通透明釉中添加乳浊剂而形成的。产生乳浊效果的原因是乳浊剂粒子与透明釉的玻璃体对光的折射率不同，引起光散射所致。两者折射率差别愈大，乳浊程度愈高。表 2-1 为一些常用乳浊剂的折射率数据。

表 2-1 乳浊剂的平均折射率

Table2-1 The average refractive opacifying agent rate		
乳浊剂	折射率	与釉玻璃折射率的差值
SnO ₂	2.04	+0.49
ZrSiO ₄	1.94	+0.39
CaO ·TiO ₂ ·SiO ₂	1.90	+0.35
ZrO ₂	2.40	+0.85
CaTiO ₃	2.38	+0.83

2.2.2 乳浊釉的分类

根据釉层的颜色可把乳浊釉分为白色乳浊釉和彩色乳浊釉。

根据乳浊程度，乳浊釉可分为高乳浊釉（釉层对可见光的透过率 <10%）、中乳浊釉（釉层对可见光的透过率为 10%~20%）、低乳浊釉（釉

层对可见光的透过率 $>20\%$ ）。

乳浊釉种类有氧化物乳浊釉、氟化物乳浊釉、磷酸盐乳浊釉和复合乳浊釉。其中氧化物乳浊釉^[4]主要有锡釉、锆釉、钛釉等。锡乳浊釉主要是以原始加入的二氧化锡粒子悬浮在釉玻璃中产生乳浊的釉。它是所有乳浊釉中历史最悠久，乳浊效果最佳、对基础釉适应性最强的乳浊釉。但目前由于二氧化锡的价格较高而限制了它的应用。锆乳浊釉是目前使用最广泛的乳浊釉，它的成本比锡乳浊釉要低，性能比钛釉稳定。其乳浊离子主要以锆英石为主，少量的锆釉中有锆石析出。当锆釉中的乳浊相为锆石时，乳浊效果最佳；乳浊相为锆英石和锆石时，乳浊效果好；乳浊相为锆英石时，乳浊效果较好，这是因为锆石的折射率大于锆英石的折射率。锆釉机械强度和化学稳定性很高，特别是锆釉对烧成气氛变化适应性很强。 Zr^{4+} 在氧化、还原气氛中保持稳定，这是锆英石乳浊釉得以广泛应用的重要原因之一。

2.2.3 影响乳浊釉的因素

釉的乳浊性取决于下列几个因素：

(1) 乳浊相的“颗粒”大小和浓度。一般乳浊剂粒子都可以大于可见光波长（ $0.1\sim 0.7\mu m$ ），当晶粒尺寸接近可见光波长时，乳浊性最强。另外，当晶粒尺寸一定时，釉中晶粒数量越多，乳浊性也越强。

(2) 乳浊剂与釉中玻璃相的折射率的差值。折射率差值越大，乳浊性也越大。

(3) 与釉层厚度有关。在合理的釉层厚度下，釉层越厚，乳浊效果越好。

(4) 与坯体白度及反射系数有关。坯体白度高，反射系数大，则釉的乳浊性也越强。

2.2.4 乳浊釉及其种类的显微结构

乳浊釉的显微结构^[5]就是釉层中存在着与基础玻璃相性质相同的第二相（或多相），使得入射光线在多相的界面上产生复杂的散射、折射、漫反射等光学现象，造成光线透不过釉层而达到乳浊。乳浊釉中的第二相既可以是气相，也可以是液相或是固相。第二相颗粒的大小、数量、分布、折射率等直接影响乳浊釉的乳浊程度。

（一）气相乳浊釉

一般釉玻璃的折射率为 1.5 左右，气体的折射率一般为 1.3，两者之间存在差距，可以构成乳浊釉，直径小于 0.1mm 的釉泡会使釉层混浊不透明，气泡的尺寸大到肉眼可以分辨时，会使釉面产生暗哑的光泽而失去美感。要使釉层中产生多而细小分布均匀的气泡在工艺上较为困难，且会因气泡多而影响釉面硬度。一般不采用气体来实现釉面乳浊。

（二）液相乳浊釉

液相乳浊釉的显微结构是在釉玻璃中出现了与基础玻璃相互不混溶的液相，也就是说在釉中存在液相分离。

（三）固相乳浊釉

固相乳浊釉显微结构就是在釉基础玻璃相中存在着晶体（晶体既可以是残留的也可以是析出来，或者两种状态并存），且晶体的折射率与玻璃相的折射率相差较大，使得入射光线在釉层中的散射、折射、漫反射等光学现象反复进行，最终失透。

1、锆乳浊釉

锆乳浊釉的显微结构是在釉中残留或者析出锆化合物晶体，使得釉层失透，形成乳浊。

2、锡乳浊釉

锡乳浊釉是传统釉中，早在公元前 6~9 世纪，中东地区就已经出现了应用在内墙砖上的锡乳浊釉。它的显微结构是釉层中均匀分布着一定数量的 SnO_2 （其折射率高达 1.99~2.09，比基础釉玻璃的折射率要高出 40%~50%）晶体。一般认为锡乳浊釉的乳浊相是在釉烧过程中未被溶解的 SiO_2 晶粒， SiO_2 晶粒均匀悬浮分布引起光的散射而导致乳浊。

3、钛乳浊釉

钛乳浊釉的显微结构是在釉层中分布着 TiO_2 的晶体（锐钛矿或金红石）或钛榴石（ $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ）入射光线作散射而形成乳浊。

2.3 花岗岩

2.3.1 花岗岩的概念和形态特征

花岗岩是一种由火山爆发的熔岩在受到相当的压力的熔融状态下隆起至地壳表面，岩浆不喷出地面，而在地底下慢慢冷却凝固后形成的构造岩，是一种深成酸性火成岩，属于岩浆岩。岩石在太阳辐射、大气、水和生物作用下出现破碎、疏松及矿物成分次生变化的现象，导致这种现象的

原因就是风化。花岗岩的成分主要是硅酸盐产物，能很好的抵御化学风化，所以花岗岩不易风化。而风化花岗岩通常根据风化残留的花岗岩和片麻岩的含量进行分类^[6]，风化岩产生在物理或化学侵蚀过程中，或者说在新的物理化学环境进一步平衡下，可产生新的矿物结构。

2.3.2 花岗岩的成分及分类

根据查阅相关资料，得到半风化花岗岩的化学成分为：

SiO ₂ — 69.59%	Al ₂ O ₃ — 19.95%
K ₂ O — 3.83%	Na ₂ O — 0.50%
CaO — 0.02%	Fe ₂ O ₃ — 0.94%
MgO — 0.09%	TiO ₂ — 0.02%
灼减：4.86%	

半风化的矿物成分为：

石英 20%~25%	钾钠长石 35%~45%	高岭石 20%~25%
白云母 <5%	磁铁矿、赤铁矿等含铁矿粉 1%~2%	

我国生产和利用花岗岩的历史悠久，因而在花岗岩的分类形成了工艺学和岩石学对花岗岩的分类，从岩石学角度来看，由于花岗岩成分复杂形成条件多样，所以种类繁多，仍有多种分类方式。

根据暗色矿物的种属不同可以分为黑云母花岗岩、角闪花岗岩、二云母花岗岩、角闪石花岗岩、云母角闪花岗岩等，不含暗色矿物的则被称为白岗岩。其中黑云母花岗岩的分布是最为广泛的，所以黑云母花岗岩又被称为普通花岗岩。

2.4 课题任务和研究内容

本课题的题目是以半风化花岗岩为主要原料制备乳浊釉，主要任务要求半风化花岗岩的含量必须大于 20%，烧成温度控制在 1200℃~1300℃。并且需要不断地查阅资料，来研究釉的组成、制备工艺对乳浊性能的影响，通过添加乳浊剂，研究乳浊效果、探讨乳浊机理。进行分析对比，得出较为合理的釉料配方，通过试验分析每种原料对釉面的影响效果以及每种原料的最佳加入量，最终得出符合课题目的最佳配方。

3 实验部分

3.1 实验仪器及设备

实验所用到的实验仪器及设备如表 3-1 所示：

表 3-1 实验设备

Table3-3 The equipment used in the experiment

名称	型号	产地
电子天平	JA2003 型	上海天平仪器厂
行星球磨机	QM-1SP2 型	南京大学仪器厂
电热鼓风干燥箱	101A-2 型	上海实验仪器厂有限公司
箱式电阻炉	SX2 系列	宜兴市前锦炉业设备有限公司

另备烧杯、量筒、海绵、小刀、筛网等实验常用器具若干

3.2 试验的工艺流程

- (1)将所有的矿物原料按照化学计量比进行称料，将称好的物料放入碾体中进行均匀混合；
- (2)将混合均匀的料放入装有球磨子的球磨罐中，将量取好的水（料：球：水=1： 1.5： 0.7~0.9）也倒入球磨罐中。
- (3)将球磨罐小心的放置球磨机中，一般设置 30 分钟左右，耐心等待，待时间到后，便可取出球磨罐。
- (4)将球磨罐中的釉经过 250 目筛过筛，筛余小于 0.6%。
- (5)将准备好的坯用海绵润湿，等几分钟，进行均匀地施釉（本次试验采取的是浸釉方式），施釉厚度大约 0.6mm。
- (6)待坯面的釉干了之后，可用小刀进行修坯，避免烧制的时候，多余

的釉滴在电炉内，不方便从中取出坯体。

(7)接下来就可以放入干燥箱（恒温）中干燥。

(8)干燥完之后就可以放进电炉中，等待烧成了。

3.2.1 试验工艺流程图

试验工艺流程图见图 3-1

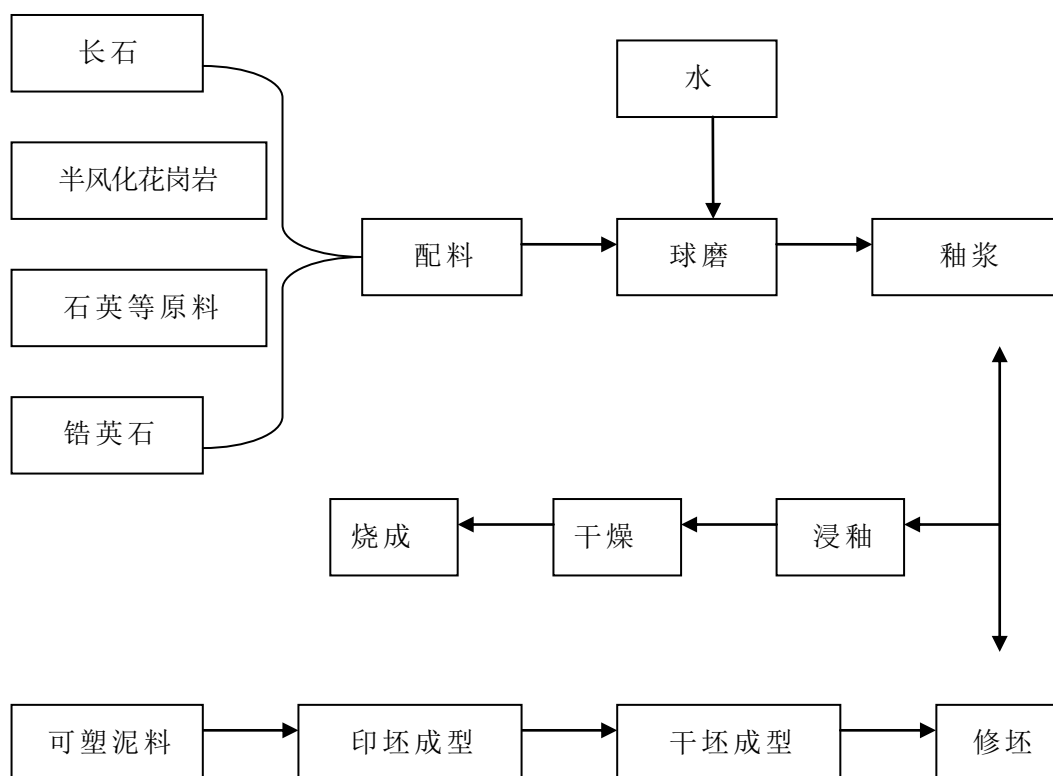


图 3-1 试验工艺流程图

Fig3-1 Test process flow diagram

3.3 烧成制度

根据资料，可以确定本次探索性实验的烧成温度范围为 1200°C ~ 1300°C ，本次试验选取了比较适中的 1260°C 。它的烧成制度曲线见图 3-3：

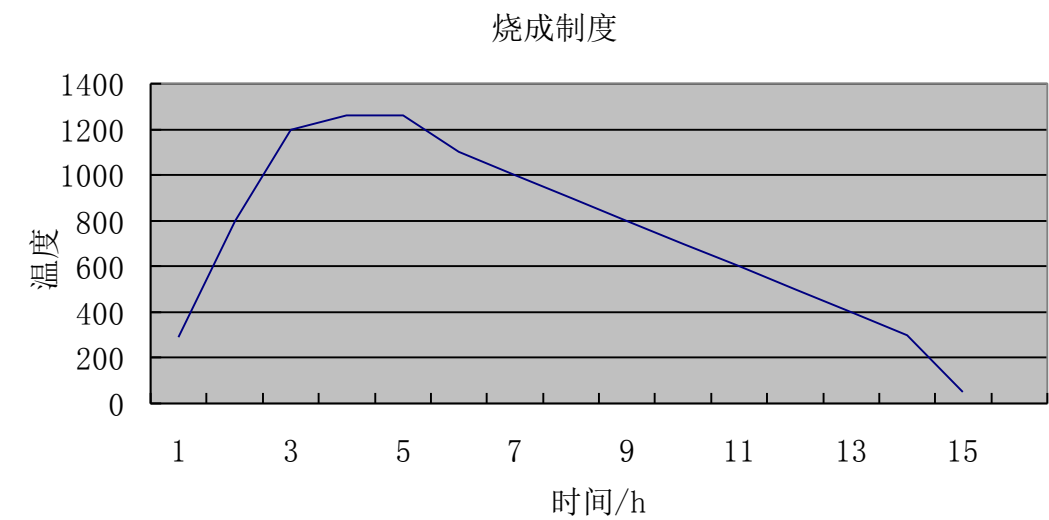


图 3-3 温度曲线

Fig3-3 Temperature curve

它的烧成周期表如下：

表 3-4 烧成周期

Table3-4 The firing cycle

升温时间	3 小时 30 分钟	室温~1260℃
保温时间	1 小时	1260℃
降温时间	10 小时 40 分钟	1260℃~室温
总用时间	15 小时 10 分钟	

3.4 实验原料

3.4.1 釉用原料及化学成分

实验所用原料为：半风化花岗岩、石英、长石、锆英石、方解石、白云石、滑石和高岭土。其化学组成见表 3-5：

表 3-5 釉用原料及其化学成分

Table3-5 The raw materials and compositions of glaze

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	灼减
半风化花岗岩	69.59	19.95	0.94	0.02	0.02	0.09	3.83	0.50	0	4.86
方解石	1.35	0.08	0.06	0.01	53.87	0.38	0.05	0.05	0	42.45
长石	69.11	17.18	0.31	0.02	0.24	0.36	9.38	2.63	0	0.42
石英	98.80	0.47	0.22	0.02	0.61	0	0.06	0.06	0	0.16
烧滑石	49.56	13.22	1.47	0.02	1.34	32.63	0.5	0.08	0	0.20
高岭土	48.24	34.63	0.62	0.94	0.81	0.06	0	0	0	14.18
锆英石	35.72	1.48	0.21	1.24	0.61	0.26	0.25	0.14	59.17	0.20
白云石	6.00	0	0.30	0	32.00	20.00	0	0	0	42.00

3.4.2 坯用原料

本课题所用坯料为在校办工厂购买的泥料段，在试验室自行用模具压制成坯饼，放入烘干箱中烘干备用。

3.4.3 釉料配方及说明

根据资料可以确定本次课题研究的乳浊釉的探索性实验配方范围如表 3-6 所示：

表 3-6 乳浊釉的配方范围

Table3-6 The range of prescription of compound vellum glaze

半风化花岗岩	石英	长石	锆英石	方解石	滑石	高岭土	白云石
20~30%	5~15%	10~30%	10~15%	0~10%	0~5%	4~8%	0~10%

石英中的 SiO₂ 是釉的主要成分，SiO₂ 可以提高釉的熔融温度和黏度。石英在釉中的热膨胀系数小，耐热性能好。石英软化温度高，高温下液相粘度大。石英能增加釉子的机械强度，提高釉面硬度，使瓷晶耐磨，而化学稳定性也好，不受酸的侵蚀影响，能使釉面透明光亮。

长石是一种很重要的釉用原料^[7]，它可以作为许多釉的熔剂，在釉中起着助熔效果，降低熔融温度，扩大烧成范围，提高成品率，提高白度和透明性能。

锆英石主要化学成分为 ZrSiO_4 ，它可以提高釉面白度和耐磨性，并且能增大釉面龟裂性和釉面硬度。锆英石在釉中不仅起乳浊作用，还可以提高釉的白度和耐磨性，并能增大抗釉面龟裂性和釉面强度。

高岭土中的 Al_2O_3 是形成釉的网络之间体，即能与 SiO_2 结合，也能与碱性氧化物结合。

白云石是碳酸钙和碳酸镁的复合盐，化学通式为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 。作为 MgO 和 CaO 的来源，在高温下，是强的活化剂，可提高釉熔体的流动性，可促进坯釉中间层的形成，从而减少釉面的龟裂，可提高釉面的硬度，提高耐碱性。

方解石的理论成分是 CaCO_3 。方解石是釉中的重要原料，在高温釉中能增大釉的折射率，因而提高光泽度，并能改善釉的透光性。

滑石是热液蚀变矿物，滑石的特点是高温不变色、锻烧后白度增强、密度均匀、光泽好、表面平滑。

3.5 实验过程

本实验是研究以半风化花岗岩为主要原料制备乳浊釉，其实验基本要求是半风化花岗岩用量不能少于 20%。由于半风化花岗岩中含有石英、长石等矿物，所以在配方中可以适当的减少石英与长石的用量。

经过长时间的查阅相关资料^[8、9]，可大致得到实验釉料的基本配方，来进行探索性实验，实验设计方案如表 3-7：

表 3-7 实验设计方案表

Table3-7 The experimental formula

编号	1	2	3	4
原料				
半风化花岗岩	25	28	28	30
石英	12	15	12	12
长石	26	24	24	23
锆英石	13	10	13	10
方解石	6	6	6	6
高岭土	8	6	6	8
白云石	7	7	7	7
滑石	4	4	4	4

- ①：在传统的配方基础上引入半风化花岗岩，根据各种矿物用量的不同，拟定出若干组基础乳浊釉配方，进行实验，选取釉面效果最好的一组。
- ②：在①的基础上，对影响釉面效果的矿物的用量进行调整，主要是对锆英石，长石与半风化花岗岩用量的调整。
- ③：对②中各组配方的釉面效果进行比较，视具体效果进行釉面效果的调整并找出最为合适的配方。

根据烧成效果，可以选定 3 号配方为基础配方，就主要原料半风化花岗岩的用量和主要影响乳浊效果的锆英石的用量在可调整范围内进行调整，分别设计出 A、B、C 三组实验方案。

(1) A 组实验如表 3-8：

表 3-8 实验设计方案表
Table3-8 The experimental formulas

编号 原料	A1	A2	A3
半风化花岗岩	25	25	25
石英	13	14	15
长石	26	26	26
锆英石	13	12	11
方解石	6	6	6
高岭土	6	6	6
白云石	7	7	7
滑石	4	4	4

(2) B 组实验如表 3-9：

其中编号 B1 的配方就是 3 号配方

表 3-9 实验设计方案表
Table3-9 The experimental formulas

<div> <div>编号</div> <div>原料</div> </div>	B1	B2	B3
半风化花岗岩	28	28	28
石英	12	13	15
长石	24	24	24
锆英石	13	12	10
方解石	6	6	6
高岭土	6	6	6
白云石	7	7	7
滑石	4	4	4

(3) C 组实验如表 3-10:

表 3-10 实验设计方案表

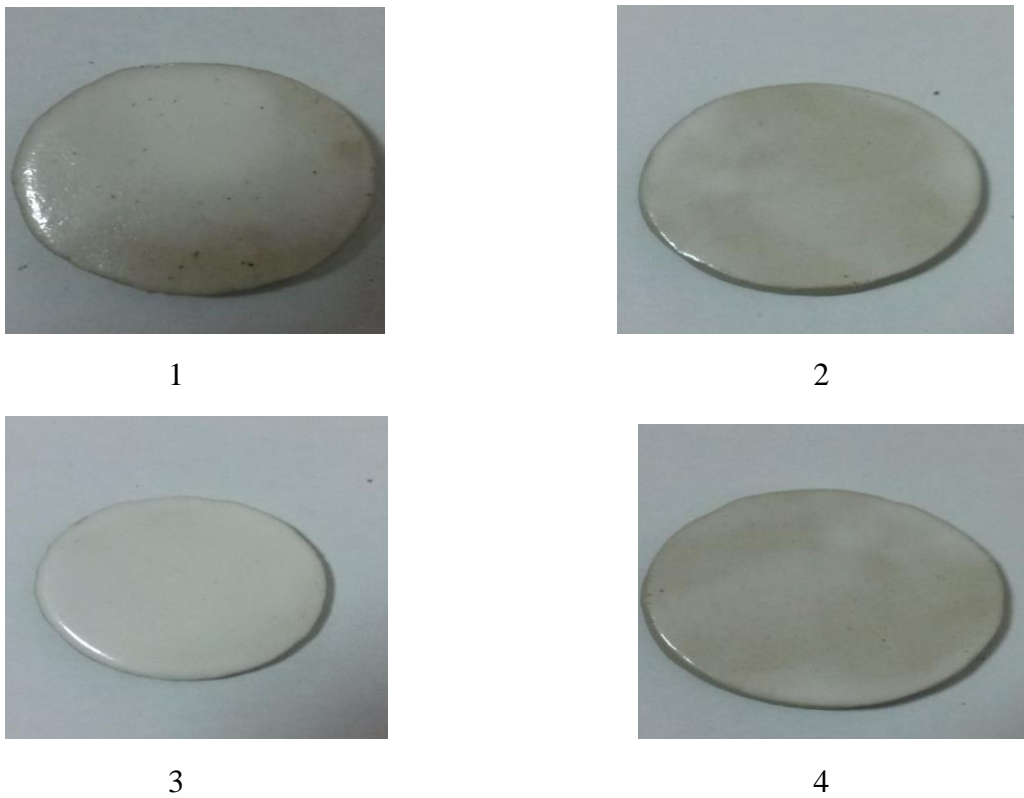
Table3-10 The experimental formulas

<div> <div>编号</div> <div>原料</div> </div>	C1	C2	C3
半风化花岗岩	30	30	30
石英	11	12	13
长石	23	23	23
锆英石	13	12	11
方解石	6	6	6
高岭土	6	6	6
白云石	7	7	7
滑石	4	4	4

4 实验结果分析与讨论

4.1 实验烧成效果

在第一组的初次实验中，实验烧成效果如下图所示：



实验结果分析：见表 4-1

表 4-1 实验结果

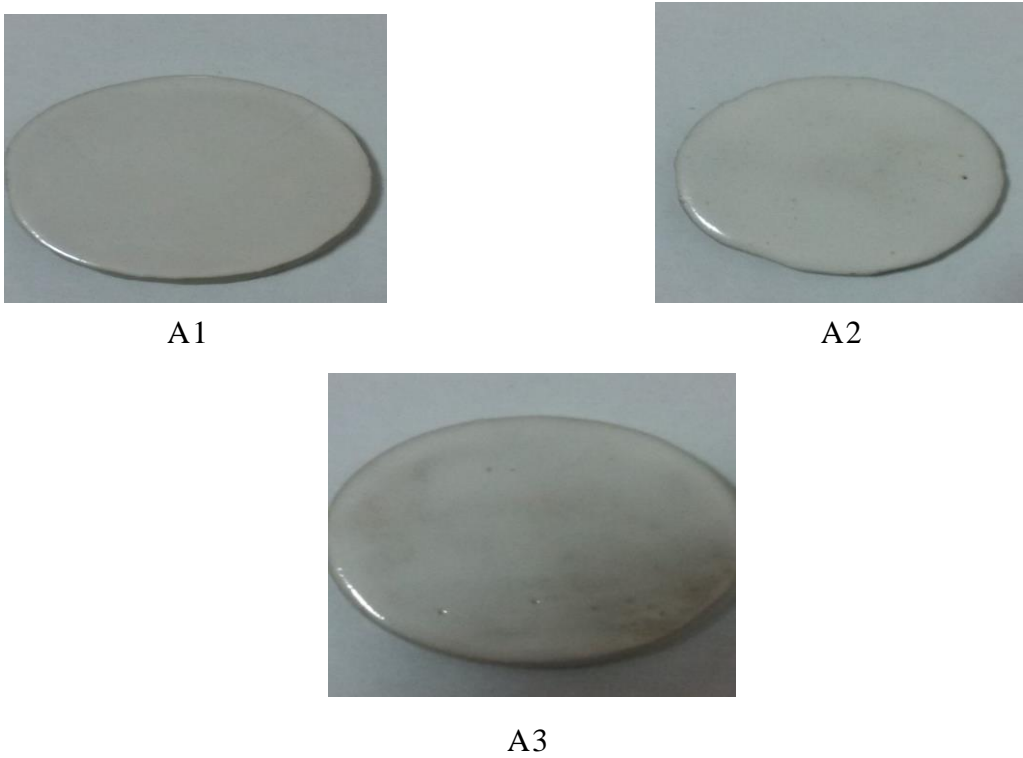
Table4-2 The experimental results

编 号	样品效果
1	乳浊效果很差，釉色较灰，有细微裂纹，釉面平整，无明显针孔，釉面有极少量黑点
2	乳浊效果一般，釉色灰白，有大量气泡，釉面有极少量黑点
3	乳浊效果良好，釉色较白，光泽柔和，釉面平整 无明显针孔，釉面有极少量黑点
4	乳浊效果一般，釉色灰白，有较多气泡，釉面有极少量黑点

将编号为 1~4 的样品进行比较，从光泽、针孔、乳浊效果、白度等方面进行比较，3 号样品均为最佳

选定 3 号样品配方为基础配方，进行了 A、B、C、三组实验，其实验烧成结果和实验分析效果分别如下：

A 组实验烧成效果：



A 组实验中，实验结果分析见表 4-2

表 4-2 实验结果
Table4-2 The experimental results

编 号	样品效果
A1	乳浊效果较好，白度一般 ，光泽一般，釉面较平整
A2	乳浊效果较好，白度一般，光泽较差，有极少量针孔
A3	乳浊效果一般，白度一般，光泽较差，有极少量针孔

B 组实验中，烧出的效果如下图所示：



B1



B2



B3

B 组实验结果分析如表 4-3：

表 4-3 实验结果
Table4-4 the experimental results

编 号	样品效果
B1	此样品配方为 3 号样品配方，效果参照表 4-1 中 3 号样品
B2	乳浊效果一般，白度不够，光泽适中，有少量针孔
B3	乳浊效果一般，白度不够，光泽适中，有少量针孔

C 组实验中，烧出的效果如下图所示：



C1



C2



C3

C 组实验结果分析如表 4-5：

表 4-5 实验结果

Table4-5 The experimental results

编 号	样品效果
C1	乳浊效果一般，白度一般 ， 光泽较好， 有少量针孔
C2	乳浊效果一般，白度不够， 光泽较好， 有少量针孔
C3	乳浊效果较差，白度不够， 光泽较好， 有少量针孔

总结上面的实验结果分析，可以得到最佳烧成效果，乳浊效果和白度都良好，釉面也达到平整，无针孔现象，符合研制的所有要求，图示如下：



图 4-6 最佳烧成效果

Fig 4-6 the best burning effect

4.2 最佳乳浊釉配方

将 A、B、C 三组实验之间进行比较,随着半风化花岗岩的用量递增、长石原料用量的递减,各组整体的光泽依次递增,但釉面的针孔也在递增。将 A、B、C 三组实验在各自组内进行比较,随着锆英石的用量递减、石英的用量递增,各自组内的样品的乳浊效果递减,釉面的针孔现象变化不明显。

综合上述结果最佳的釉料配方为:半风化花岗岩 28%、石英 12%、锆英石 13%、长石 24%、方解石 6%、白云石 7%、滑石 4%、高岭土 6%。

4.3 实验中各种影响因素的分析

1、半风化花岗岩对实验结果影响的分析

半风化花岗岩中主要含有云母、石英、钾长石、钠长石,在釉料配方中半风化花岗岩的用量增加会降低热膨胀系数、提高耐热急变性、提高釉的显微硬度与光泽度及釉的化学稳定性,增加釉的高温流动性,降低釉的表面张力,有利于坯体中的气体向釉层扩散,有利于釉中的挥发性气体排出,可减少釉面针孔^[10]。实验结果表明随着半风化花岗岩用量的增加光泽度有所增加,半风化花岗岩用量为 28%时,釉面光泽与其用量为 30wt%时基本相同,但釉面针孔却有所增加,按照理论分析随着半风化花岗岩用量的增加,釉面针孔现象应该有所减少,这中相反的现象可能是由于半风化花岗岩中的杂质带来的影响。

2、锆英石对实验结果影响的分析

锆英石作为本次实验制备的乳浊釉的乳浊剂,其用量对乳浊效果起决定性作用,实验结果表明锆英石的用量为 13wt%时乳浊效果最佳,当锆英石用量降至 11wt%时乳浊效果偏差。

3、方解石对实验结果影响的分析

方解石在釉料烧成过程中会生成钙长石,对乳浊效果有一定促进,但其用量过多会使釉面吸烟,导致变黄发阴影响白度,并且温度到达 900℃时 CaCO_3 会完全分解产生气体,如果不能及时排出,会导致釉面产生釉泡或针孔,因此方解石的用量不宜过多。综合实验结果,将方解石的用量定为 6wt%。

4.4 实验中几种常见缺陷的分析

实验中,釉表面出现了针孔、气泡等缺陷,对其进行了相应的原因分析,以利于今后的研究中进行改进。

(1) 针孔

针孔是指制品釉面呈现的小孔,又称棕眼、猪毛孔。在陶瓷生产全过程中均有导致发生针孔的可能性,其产生的原因有:在釉料方面釉料组成不当;釉浆过浓或过稀水分不均匀或釉料颗粒过粗;施釉工艺不妥,致使釉层过厚,不仅会产生釉裂,而且也易产生闭口气孔而引起针孔;烧成制度不适宜,升温速率过快,保温时间过短,釉熔融效果不好,逸出气体的凹坑未能被釉液填充等。

合理的釉料配方是克服釉面针孔的首要条件。必须降低釉料中高温易分解物质含量,降低釉熔体的高温粘度和表面张力,提高釉的始熔温度,使釉层不致过早的封闭,保证排气通道的畅通,待大量气体排出后,釉开始熔化前随温度的升高其粘度降低,有足够流展性,使釉面光亮、平滑、无针孔;降低高温粘度可减少石英含量等。

(2) 釉泡

釉泡是指釉表面的小泡,其产生原因不外乎在烧成过程中,坯体氧化不充分引起釉泡。在釉熔化前,坯体中有机物燃烧、分解,还有碱土金属碳酸盐和金属碳酸盐、硝酸盐、硫化物、氢氧化物、硫酸盐、氟化物及某种金属氧化物等的分解都产生气体。如果随着温度的增高,釉料已形成玻璃层后,气体还没有挥发干净,或者冷却速度太快,都会出现釉泡。在工艺上采用延长搅拌时间使釉浆均匀,气体充分挥发;适当控制釉浆的品质,不要过细、过稠;存放的时间不要过长,防止有机物腐烂发酵,防止杂质混入等。

(3) 黑点

黑点是指釉表面的黑褐色污点,原料中含铁量过高且颗粒粗而在制品表面留下黑点或斑点;坯体存放过久,坯体表面太脏,上釉时没有将坯件表面的灰尘吸干净也有会造成烧成后样品表面出现黑点。

在工艺上通过增加除铁处理来清除釉料中的铁杂质,保存釉料与坯体时,保存的地方应适当保持清洁。

4.5 乳浊釉最佳配方的化学组成及釉式

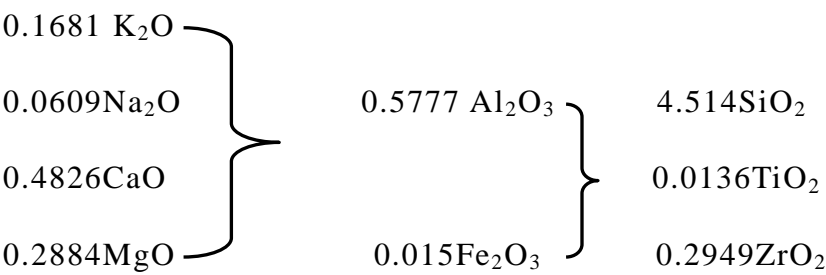
通过查阅资料得到计算方法,计算出乳浊釉最佳配方的化学组成,如表 4-6 所示:

表 4-6 乳浊釉最佳配方的化学组成

Table4-6 The chemical composition of best prescription of opacifying glaze

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂
Wt%	57.95	12.5748	0.5116	0.2346	5.786	2.4826	3.3832	0.8019	7.77

釉式为：



5 结论

本次实验是以半风化花岗岩为主要原料，并加入长石、石英、锆英石、方解石、高岭土、白云石、滑石来制备乳浊釉。通过多次的试验，呈现了最好的乳浊效果。

1、该釉的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7.81$ ，烧成温度为 1260°C ，烧成周期为升温 3 小时 30 分钟，保温时间为 1 小时，降温时间为 10 小时 10 分钟，总共 15 小时 40 分钟。

2、改变锆英石的用量能影响釉面的乳浊效果，它是良好的乳浊剂，用量越多，乳浊度越好，在给定范围内成正比关系。如果过多的引入锆英石，虽然可以增加乳浊效果，但是釉的成熟温度和黏度也会增加，影响釉面效果。

3、配方中其他原料对釉面效果的提升，影响不是很大，甚至没什么影响。

4、本实验条件下，半风化花岗岩的最佳用量为 28%，石英的最佳用量为 12%，锆英石的最佳用量为 13%，长石的最佳用量为 24%，方解石的最佳用量为 6%，白云石的最佳用量为 7%，滑石的最佳用量为 4%，高岭土的最佳用量为 6%。

5、半风化花岗岩的综合利用对环境保护及提高矿产资源的利用率有较好的实际意义，并有较好的经济价值。

6 经济分析

根据各种原料市场价格的调查，对本实验的最佳配方釉料的成本价格、销售价格及其利润率做了一个大概的估算。

6.1 单位样品的原材料成本核算

按配方的计算关系，估计成本可以的得出数据表，如表 6-1 所示：

表 6-1 原料价格表

Table6-1 The price of material

原料	价格（元/吨）
半风化花岗岩	40
石英	300
锆英石	20000
长石	400
方解石	200
白云石	300
高岭土	800
滑石	500

每吨乳浊釉的成本价格为：

$$=40 \times 28\% + 300 \times 12\% + 20000 \times 13\% + 400 \times 24\% + 200 \times 6\% + 300 \times 7\% + 800 \times 6\% + 500 \times 4\%$$
$$=2844.2 \text{ 元/吨}$$

6.2 能耗、水电设备折旧等

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%，则对一吨产品来说成本为：

$$2844.2 + 2844.2 \times (1 - 0.96) + 2844.2 \times 10\% = 2986.41 \text{ (元/吨)}$$

6.3 税收与利润

通过了解，市场上一般销售的乳浊釉料价格为 4000 元/吨，假设税收为营业额的 6%，则：

$$\text{乳浊釉的总成本费} = 2986.41 + 4000 \times 6\% = 3226.41 \text{ (元/吨)}$$

$$\text{利润率} = (4000 - 3226.41) / 3226.41 \times 100\% = 24\%$$

综上所述，用该乳浊釉可以给市场带来良好的效益，并且有很大的发展潜力，因此此乳浊釉可以进行小试、中试以及大规模的生产，具有较好的经济前景。

7 参考文献

- (1) 马铁成、缪松兰等编 《陶瓷工艺学》，中国轻工业出版社，2010
- (2) Production and characteristics of glass-ceramics derived from manganese crust tailings 2 July 2008
- (3) 刘属兴.陶瓷矿物原料与坯釉配方应用.化学工业出版社,2008.01
- (4) 祝桂洪等,《陶瓷釉配制基础》，轻工业出版社，1989
- (5) 徐晓红、吴建峰，国内乳浊釉的研究现状及我国釉料发展方向，佛山陶瓷，2007.10:17-19
- (6) 刘属兴.以瓷石尾砂和千枚岩为主要原料试制低温快烧外墙砖.陶瓷学报，1998，02
- (7) Research and development of ceramic glaze Wuhan University of Technology
- (8) 刘维良、喻佑华，先进陶瓷工艺学，武汉理工大学出版社，2004.6
- (9) Research State and Development Orientation of Opaque Glaze hubei 430070
- (10) 刘属兴.陶瓷矿物原料与岩相分析，武汉理工大学出版社，2006.4

8 致谢

时光飞逝，转眼间大学生活已经接近尾声了，在此我想对我的母校、家人、同学和老师表达我由衷的谢意。感谢他们的支持和帮助，让我的大学生活变得快乐和充实。

本次论文是在导师刘属兴教授的悉心指导下完成的。在整个学习过程中，从论文选题、文献查阅、实验方案的制定实施以及论文的撰写，无不凝聚着导师的关心和支持。当编写论文和做实验遇到问题时，都能得到刘老师的耐心讲解，从中可以学习到很多以前不了解的知识，受益良多。在论文的撰写过程中，导师对其进行了严格的审查，认真的批改，整个过程无不凝聚了导师的心血。在论文完成之际，谨此对刘老师表达真挚的感谢与谢意，并致以崇高的敬意。本次论文的完成还要感谢其他老师和同学的帮助，真诚的感谢你们。

由于本人水平有限，一定存在错误和不足之处，望各位老师给予批评和指正。