

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文(设计)

乳浊釉的研究

Research on Opaque Glaze

学 号: 201030451318

姓 名: 余志程

所 在 系: 工程系

专业班级: 无机非金属材料工程(3)班

指导教师: 刘阳

完成日期: 2014 年 5 月

摘 要

本文对白色乳浊釉开展了系统地试制与探讨工作，配方中不含乳浊剂，以降低生产成本，制作经济的白色乳浊釉。因氧化镁以滑石引入，有提高乳浊性和白度的作用，以长石、石英、烧滑石、方解石、粘土为主要原料。通过釉式得出的白色乳浊釉的基础配方，采用正交试验的方法展开实验，在中高温下烧制后，分析其白度得出最佳配方。最后，采用单因素试验法，在相同的烧成制度下考察不同烧滑石的含量对釉面乳浊效果的影响。

试验结果表明：釉面乳浊效果受烧滑石引入氧化镁的量影响明显。当配方组成为：长石 44.44%、方解石 3.7%、烧滑石 19.44%、粘土 7.4%、石英 25%，高温烧成在 1290℃，烧 4 小时，保温 30 分钟，然后自然冷却，得到了釉面乳浊效果最佳的白色乳浊釉。

关键字：白色乳浊釉 无乳浊剂 滑石 白度

Abstract

In this paper, the trial and discussion of white opaque glaze, the formula doesn't add any opalizer in order to reduce the cost of production and produce economic white opaque glaze. Magnesium oxide to talc addition can increase the opacity and the whiteness. So feldspar, quartz, calcite, talc and clay as the main glaze materials. The basic formula of white opaque glaze from the glaze character and expansion test by orthogonal test. Firing at high temperature, the whiteness is analyzed to reach the optimized formula. Last, In single factor test, effects of different content of talc of the glazed opacified effect in the same firing system.

The results show that: the glazed white effect is affected by content of talc and firing temperature were obviously affected. when the formula composition: quartz25%, feldspar44.44%, calcite3.7%, clay7.41%, talc19.44%, the fire burned at high temperature control 1290 °C in 4h, holding time control in 30min, then natural cooling. The best results obtained white opaque glaze.

Key words: White opaque glaze Opalizer-free Talc Whiteness

目 录

摘 要	I
Abstract	II
目 录	III
1 前 言	1
2 文献综述	2
2.1 釉的概述	2
2.1.1 釉的定义	2
2.1.2 釉的作用	2
2.1.3 釉的特点	2
2.1.4 釉的性质	3
2.1.5 釉的种类	4
2.2 乳浊釉的发展	5
2.2.1 乳浊釉的定义	5
2.2.2 乳浊釉的工艺	6
2.2.3 乳浊釉的历史发展	7
2.2.4 乳浊釉的艺术魅力	7
2.2.5 乳浊釉的分类	8
2.3 乳浊釉国内外研究状况	10
2.4 本课题主要研究内容	12
3 实验内容	13
3.1 实验原料与设备	13
3.1.1 实验原料	13
3.1.2 原料成分作用	13
3.2 实验工艺	14
3.2.1 实验工艺流程	14
3.2.2 实验工艺参数介绍	14
3.4 实验方案设计	15
3.4.1 试验方案确定	15
3.4.2 实验分析方法	15
3.5 正交试验	15
3.6 探究滑石的量对乳浊效果的影响	17
3.7 测试方法	17
3.7.1 白度测试	17

3.7.2 扫描电子显微镜测试 (SEM)	18
4 结果分析及讨论	19
4.1 正交试验的分析	19
4.2 探究滑石的量对白度的影响分析.....	20
4.3 扫描电子显微镜测试 (SEM) 分析	21
5 结论	23
6 经济分析	24
6.1 成本价格的核算	24
6.2 每吨乳浊釉的价格	24
6.3 税收和利润	24
致 谢	26
参考文献	27

1 前 言

乳浊釉即白色不透明光泽釉,根据乳浊粒子的聚集状态,乳浊釉可分为 3 类:一是基质玻璃中存在一定数量的微小晶体,称为晶相乳浊釉;二是釉熔体在冷却过程中发生液-液分相,在基质玻璃中分离出体积微小、分散度较高的第二相玻璃,称为分相乳浊釉;三是在釉玻璃表面层以下存在大量微小气泡,称为气相乳浊釉^[1]。

陶瓷乳浊釉的传统制备方法为在釉中添加预加工的乳浊剂,如细磨氧化锡,细磨铬英石,还有骨灰、氧化钡等,经过釉烧成,它们以原生的或再生的微粒密布于基釉中以对光线产生的散射作用而导致釉的乳浊效果。基于乳浊的机制,可以认为:在烧成后的釉层中,只要存在着与基釉玻璃折射率不同的微粒,并且其数量和分散度达到一定程度时,便可造成釉的乳浊。为此,可以采用不预加特定乳浊剂的办法,通过基釉组成、制釉工艺及烧成等条件的控制多通过釉组分间的高温化学反应形成新的化合物微粒的方放来获得各种类型的乳浊釉,这些新生成的微晶或滴状相的种类主要是由预先设计的釉组成所决定的。这类不添加乳浊剂的乳浊釉由于是靠自身的作用而形成乳浊效果,不必选用前述各种预加工的专门乳浊剂,因而大大地简化了制釉工艺,并使釉成本下降。

本实验主要采用常规试验法制备及研究不添加任何乳浊剂的乳浊釉,主要通过改变从滑石中引入镁的量,探究其对乳浊效果的影响。由于高镁釉式中的其它碱性氧化物组成的调正范围已十分有限,为了寻求本类釉的最佳乳浊条件,有必要在各类硅铝组成的高镁系列釉中进行探索。采用正交试验和单因素的方法展开实验,最后得到乳浊效果最好的一组配方。

2 文献综述

2.1 釉的概述

2.1.1 釉的定义

釉是施于陶瓷坯体表面的一层很薄的、均匀的玻璃质薄层，它具有玻璃所具有的一切物理化学性质：平滑光亮而硬度大，能抵抗酸和碱的侵蚀（氢氟酸和热强碱除外），由于质地致密，对液体和气体均呈不渗透性质，它由固态到液态或相反的变化是一种渐变的过程，没有明显的熔点，许多性质与一般的溶液极相类似。同时它也是根据坯体性能的要求，利用天然矿物原料及某些化工原料按比例配合，在高温作用下熔融而覆盖在坯体表面的富有光泽的玻璃质层（渗彩釉及自释釉例外）^[2]。

2.1.2 釉的作用

施釉的目的在于改善坯体表面性能，提高产品的使用性能，增加产品的美感。一般陶瓷胎体疏松多孔，表面粗糙，即使在坯体烧结良好、气孔率很低的情况下，由于胎体里晶相存在，表面仍粗糙无光，易沾污和吸湿，影响美感、卫生和使用性能（力学性能、化学稳定性、电学性能、热性能）。釉烧后，不透水、不透汽、表面光滑紧密，在一定程度上改善了产品性能。同时釉可以着色、析晶、乳浊、消光、变色、闪光等，又可增加产品艺术性，掩盖坯体的不良颜色。

釉的作用可归纳如下：

- （1）使坯体对液体和气体具有不透过性，提高了其化学稳定性。
- （2）覆盖于坯体表面，给瓷器以美感。如将颜色釉（大红釉、橄榄绿釉等）与艺术釉（铜红釉、铁红釉、油滴釉、闪光釉等）施于坯体表面，则增加了瓷器的艺术价值与欣赏价值。
- （3）防止沾污坯体。平整光滑的釉面，即使有沾污也容易洗涤干净。
- （4）使产品具有特定的物理和化学性能。如电性能（压电、介电、绝缘等）、抗菌性能、生物性能、红外辐射性能等。
- （5）改善陶瓷制品的性能^[2]。釉与坯体高温下反应，冷却后成为一个整体，正确选择釉料配方，可以使釉面产生均匀的压应力，从而改善陶瓷制品的力学性能、热性能、电性能等。

2.1.3 釉的特点

一般认为釉是玻璃体，具有与玻璃相似的物理化学性质。如各向同性；由固态到液态或相反的变化是一个渐变的过程，无固定的熔点，具有光泽，硬度大，能抵

抗酸和碱的侵蚀(氢氟酸和热碱除外),质地致密,不透水和透气等。但是,釉又和玻璃有不同的地方,归纳起来,有如下几个方面:

(1)从釉层显微结构上看,其结构中除了玻璃相外,还有少量的晶相和气泡,其衍射图谱中往往出现晶体的衍射峰。也就是说,釉的均匀程度与玻璃不同。

(2)釉不是单纯的硅酸盐,经常还含有硼酸盐、磷酸盐或其他盐类。

(3)大多数釉中含有较多的氧化铝,氧化铝是釉的重要组分,既能改善釉的性能,又能提高釉的熔融温度。而玻璃中氧化铝的含量则相对较少。

(4)釉的熔融温度范围比玻璃要宽一些。有的釉熔融温度很低(比硼砂还低),有的釉的熔融温度又很高,如硬质瓷釉等。

造成釉与玻璃的性质差异的原因很多,但影响釉显微结构的主要有以下几方面:

(1)釉本身的化学组成和矿物组成;

(2)高温反应过程中,釉中组分挥发;

(3)坯釉之间相互反应;

(4)烧成制度对釉熔融的影响。

这样使釉不能成为像玻璃一样的均匀相物质,而是包含有少量气体,同时还有未反应的石英和新生成的莫来石、钙长石、方解石等晶相^[3]。

2.1.4 釉的性质

(1)釉的化学性质:坯与釉之间的反应直接影响釉的化学性质及釉面状态。釉的化学组成反应与坯体的化学组成既要接近,但又要保持适当的差别。

釉在坯体表面熔融过程中,会发生一系列物理和化学变化,其中包括:

(i)釉本身的物化反应分解、氧化、熔融等;

(ii)釉与坯接触处的物化反应;

(2)釉的熔融特性:

(i)釉的熔融温度范围:釉和玻璃一样无固定的熔点,只是在一定温度范围内逐渐熔化。当圆柱体试样($\Phi 2 \times 3 \text{mm}$)受热至形状开始变化,棱角变圆的温度称为始熔温度;试样变成半圆球的温度称为始熔温度;试样流散开来,高度降至原来的1/3时的温度称为流动温度。由始熔温度至流动温度称作釉始熔温度。通常把半圆球温度(即全熔温度)作为釉料烧成温度的指标,此时釉料可以充分熔融并且平铺在坯体表面,形成光滑的釉面。釉的熔融温度范围指始融到完全熔融之间的温度范围。(影响釉熔融温度范围的因素很多,但主要与釉的化学组成、矿物组成、细度、混合均匀程度等有关)。

(ii)釉熔体的高温粘度、表面张力、润湿性:釉熔体能否在坯体表面平滑的铺展,与其粘度、表面张力和润湿性有关。在成熟温度下,釉的粘度应该适应,使它

具有一定的流动性,使之均匀的分布在瓷坯上,从而获得光亮的釉面。在烧成温度范围内釉的粘度过小,则不能很好的均匀流布在坯上,造成釉面不平滑,光泽不好,釉缕流散不开,容易引起聚釉。

在一定范围内,碱金属氧化物含量增大时釉的粘度下降,其降低能力顺序是 $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$,但加入量超过 30%时,降低能力的顺序则是相反。粘度一般随着烧成温度的升高而降低。

(3) 釉的弹性和热膨胀性

(i) 釉的弹性是能否消除釉层应力引起的缺陷的重要因素。它不但能补偿坯和釉之间的接触层发生的应力,同时也补偿了机械作用时所产生的应力。弹性好的釉可使坯釉适应性好,即使加热和冷却速度在一定程度上加快也不会使釉面产生缺陷。釉的弹性可以用弹性模量来表征。

(ii) 釉与坯体相结合,它的膨胀系数与坯体的膨胀系数是否适合是极为重要的。当釉和坯体的膨胀系数相同或很接近时,坯、釉两层在加热时均匀伸长,在冷却趋势均匀收缩,不发生脱层现象,制品合乎要求;当釉的膨胀系数小于坯的,冷却时坯体比釉收缩的多,在坯体中产生张力而釉层受到压力结果使釉层剥落,此现象称为崩裂或脱釉。釉的膨胀系数比坯体大时,制品冷却后釉比坯体要收缩的多,在釉层产生张力使釉层不能连成一片而形成裂纹或使坯体弯向釉这方面。“发裂”是常常产生在釉上的却像^[3]。

2.1.5 釉的种类

陶瓷品种繁多,烧成工艺各不相同,因而釉的种类和它的组成都极为复杂,为了研究和配制的方便,必须对釉进行分类。

(1) 按制品类型来分类:陶器釉、瓷器釉。

(2) 按烧成温度分类:由 $900 \sim 1120^\circ\text{C}$ 的称为低温釉或低火度釉,系土釉或含铅质的精陶器所用的透明釉;由 $1150 \sim 1300^\circ\text{C}$ 的称为中温釉或中火度釉,系含锡或含铅的不透明釉;由 $1320 \sim 1530^\circ\text{C}$ 的称为高温釉或高火度釉,系不含铅类及碱类的瓷器或精陶器所常用的透明釉。或将 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 上下熔融的釉称为软质釉, 1350°C 上下熔融的釉称为硬质釉。

(2) 按釉面外表特征分类:透明釉、乳浊釉、结晶釉、无光釉、光泽釉、碎纹釉、流动釉、砂金釉、花釉等。

(3) 按电性能分类:普通釉、半导体釉。

(4) 按釉料制备方法分类:生料釉、熔块釉、挥发釉:生料釉是将全部已加工至一定粒度的釉用原料,按配方精确称量后,直接加水与球磨机内研磨;熔块釉是先将一些水溶性的或有毒、易挥发物质单独混合调配,在较高温度下熔化后淬冷成玻璃状碎块,再将熔块与适量的粘土等配合成釉;挥发釉是将器坯先装入窑内(不

用匣钵)烧灼,至最后阶段坯已烧成熟时,将食盐、锌盐投入窑内,在高温下变成气体入窑,与已成熟的坯体表面的硅酸盐发生化学反应,而熔融成一层薄釉。

(6)按主要熔剂或碱性组分的种类分类:长石釉、石灰釉、镁质釉、锌釉、铅釉及铅硼釉、锡釉。

(7)按显微结构和釉面性状来分类:透明釉、晶质釉(乳浊釉、析晶釉、砂金釉、无光釉)、熔析釉(乳浊釉、铁红釉、兔毫釉等)。

(8)按釉料制备工艺中的烧成方法分类:一次烧成釉、二次烧成釉。

(9)按用途釉分类:装饰釉、粘结釉、商标釉、餐具釉、电瓷釉、化学瓷釉^[4]。

2.2 乳浊釉的发展

2.2.1 乳浊釉的定义

釉是施于陶瓷坯体表面的一层极薄的物质,它是根据坯体的性能要求,利用天然矿物原料及某些化工原料按比例配合,在高温作用下熔融而覆盖在坯体表面的富有光泽的玻璃质层(渗彩釉以及自释釉例外)。

乳浊釉的乳浊机理是当透明釉层中存在着密度与釉玻璃不同的晶粒,分相液滴或微小气泡时,入射光被散射,釉的透明度降低,釉层呈乳浊状,即为乳浊釉。当入射光被散射的比例越多时,则釉的乳浊程度越高^[5]。

当光线入射于釉层时,出现下面几种光学现象:部分光线透过釉层,到达坯釉界面,部分光线被釉层反射,部分光线被釉层吸收,部分光线被釉层散射。光通过釉层的吸收是因为光作为一种能量流,在穿过釉层时,引起釉层中某些价电子跃迁,或使原子振动而消耗能量。此外,介质中的价电子当吸收光子能量而激发,当尚未退激而发出光子时,在运动中与其他分子碰撞,电子的能量转变成分子的能量亦即热能,从而构成光能的衰减。光通过釉层产生散射是由于入射到透明釉层中的光线遇到小于其波长的微粒,在微粒界面上由于光波的作用,其原子和离子成为以光波频率震动的偶极子,吸收光波的能量同时发生二次光辐射,使入射光的方向改变。从图 2-1 可见。

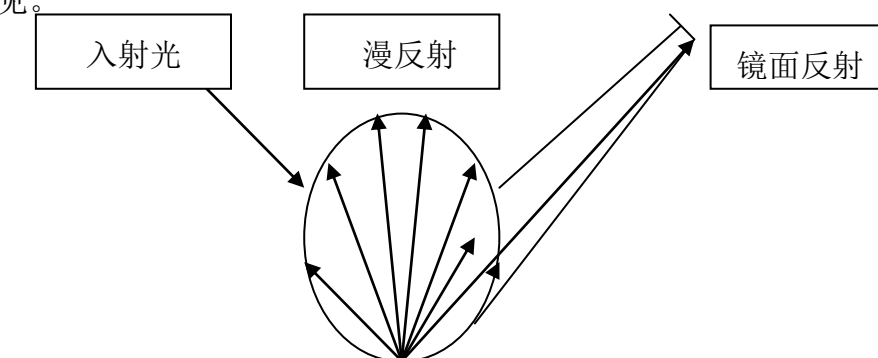


图 2-1 釉面的漫反射和镜面反射

Fig.2-1 Diffuse reflection and regular reflection of the glazed surface

当入射光透过釉层时,如果在其前进方向上存在两种不同相的界面,则入射光线在界面发生二次折射、散射、漫反射和吸收,使得透射方向的光强度急剧衰减,透明的玻璃渐渐失透,覆盖了坯体的颜色,这就是乳浊釉机理^[6]。

瓷器釉色之一,一般为瓷土和釉料,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,为含铁量低的高温透明釉,釉的本身并无颜色,由于坯的颜色是白色,故看起来为白色。白釉瓷始见于北朝。唐宋时期为瓷器釉色的主流产品,且名窑迭出,如宋定窑、邢窑的“类雪似银”与当时的越窑,龙泉窑形成“南青北白”的格局。北齐范粹墓出土的白瓷,是我国至今所见的最早的白瓷。元代景镇离异军突起,烧制成卵白釉,也称枢府釉。明代白釉烧制更为成功,如永乐甜口釉。清代白釉烧制达剑顶峰,且为珐琅彩、粉彩瓷提供了上好的白胎瓷器,使彩瓷无论是彩还是胎质都能为世人所珍爱^[7]。

2.2.2 乳浊釉的工艺

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。

乳浊釉是瓷器的本色釉,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 0.75%,烧出来的就会是白釉。古代白瓷的制作,并不是在釉料中加进白色呈色剂,而是选择含铁量较少的瓷土和釉料加工精制,使含铁量降低到最少的程度^[8]。

这样在洁白的瓷胎上施以纯净的透明釉,就能烧制白度很高的白瓷。乳浊釉出现于北朝。北齐范粹墓出土的白瓷,是我国至今所见的最早的白瓷,见图 2-2。



图 2-2 乳白釉瓷器

Fig.2-2 The opaque glaze porcelain

2.2.3 乳浊釉的历史发展

我国是世界上首先制瓷的国家。瓷的发展中一个重要阶段就是烧成器物上盖有的一层有光泽的釉!在器物表面呈现单纯的白色光泽。但这仍然不能满足人们的需求,还必须呈现其他的色彩和艺术价值。于是又创造了色釉。从三国到唐朝(三世纪至十世纪)的瓷器以青白一色釉为主,再到宋朝(公元960年至1279年),瓷器制造量多而精致,除了世人所称“定、汝、官、哥、钧”五大名窑外,还有一些著名代表瓷。其中白釉瓷是亘古不变,永不会消失退化的釉瓷品种。它的发展历史甚是悠久,自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。

代表宋代白瓷最高水平的定窑,白瓷烧制技术达到完全成熟的程度,釉色透莹亮为釉下彩和釉上彩瓷的发展奠定了基础。明清时期白瓷多为祭器,故数量不多,但不失精品。景德镇和德化发明了一些新白釉品种,明代甜白瓷的主要烧制在永乐、宣德两朝。永乐甜白瓷有厚、薄两种,薄的一种主要是碗、盘、高足杯等类小件器,能达到光照见影的程度,这是有名的“薄胎”器,可以薄到半脱胎的程度:其他大件器都属厚胎。清代康熙、雍正时对永乐的仿制也很成功。另外福建德化白瓷也以白瓷器享誉世界,釉细腻莹润,隐现肉红色。有“象牙白”、“象牙黄”,生产的品种包罗万象,从佛前供器和瓷雕到生活用品都大量烧制。著名艺人有何朝宗、林朝景等。明代德化窑白瓷的釉色有微微的浅红(当时以此釉色为贵),清代德化窑白瓷的釉色稍微泛青。

解放以后,陶瓷工业在毛主席和共产党的正确领导下,各方面都有了不少信成就,为陶瓷工业开辟了广阔的发展前途,在老艺人和科学工作者的密切结合下,从1953年开始,对代表中国传统精细瓷器的景德镇瓷胎、釉与各种色釉的配方以及工艺问题进行了研究,使即将失传的优良传统色釉料恢复生产,并且还发展了各种高温釉料。许多釉以前依靠进口,而现在完全能自己制造。另外更有许多陶瓷技术已超过国际水平。如今在有名的中国瓷都之称的景德镇,以其精湛的瓷艺文化享誉盛名,其中最具原始和经济价值的高白釉的发现和研^[7]究。

2.2.4 乳浊釉的艺术魅力

乳浊釉是建筑卫生陶瓷常用的釉料之一,它较高的遮盖性使得大量劣质矿物得以在坯料中使用,在我国陶瓷行业中有广泛的应用范围。所以我们平时所见到的纯白无暇的卫生洁具陶瓷,都是乳浊釉所呈现出来的效果,它能很好的将本身就有缺陷、杂质的坯料将它们的缺陷完美的遮盖起来,从视觉以及感官上给人以一种纯洁美,在人们享受生活的同时带来一丝无暇、清透的感觉^[7]。

2.2.5 乳浊釉的分类

大致可分为以下几种:

1、甜白釉:甜白是永乐窑创烧的一种白釉。由于永乐白白瓷制品中许多都薄到半脱胎的程度,能够光照见影。在釉暗花刻纹的薄胎器面上,施以温润如玉的白釉,便给人以一种“甜”的感受,故名“甜白”。景德镇甜白釉的烧制成功,为明代彩瓷的发展创造了有利条件。明清时代的斗彩、五彩、粉彩,只有在白瓷取得高度成就的基础上,才能显示出它的鲜艳色彩来。甜白釉在清代还有烧造。康熙甜白釉有奶粉般的色泽,白而莹润,无纹片,也称奶白。

2、青白釉:青白釉釉又叫青白见图 2-3,它是景德镇窑在北宋初中期的独创。



图 2-3 青白釉瓷器

Fig.2-3 The green white glaze porcelain

青白釉釉质含铁量低,釉色白中泛青,釉层细薄晶莹。加上烧质极薄,器上的暗雕花纹,内外都可以映见。在花纹边上,现出一点淡青色,其余几乎都是白色,故称青白釉。也有人将它叫作映青、隐青或罩青的。南宋时,采用覆烧方法,青白釉瓷器产量激增,以景德镇为中心形成了一个南方青白瓷系。除景德镇外,安徽、福建、湖北等地都有烧青白釉瓷器的窑场。入元以后,青白釉略显青色,也不象宋代那样清澈透亮。

3、象牙白:即明代德化窑的纯白釉见图 2-4。



图 2-4 象牙白釉瓷器

Fig.2-4 The ivory glaze porcelain

因釉中三氧化二铁含量特别低，而氧化钾的含量不特别高，再加上烧成时采用中性气氛，所以釉色特别纯净。从外观上看色泽光润明亮，乳白如凝脂；在光照之下，釉中隐现粉红或乳白，因此有猪油白、象牙白之称。欧洲人又称这种釉色为鹅绒白、中国白。

4、定白釉：定窑是我国古代北方著名的白瓷窑场见图 2-5。



图 2-5 定白釉瓷器

Fig.2-5 The set white glaze porcelain

定窑白瓷的造制始于唐代,至宋代发展到顶峰,为宋代五大名窑之一,其生产的白瓷工艺水平极高水平。定窑的白瓷胎体洁白,质地结实,釉色润泽如玉,白中微微闪黄。定窑的烧制在使用匣钵的基础上又创造了覆烧技术,提高了瓷品的产量,但盘、碗因覆烧,有芒口及垂釉现象。

北宋后期白瓷装饰工艺也成熟起来,有刻花装饰者,纹饰线条粗犷有力;有划花装饰者,线条纤细流畅;印花装饰为多,印花纹饰构图严谨,层次分明,题材有牡丹、莲花、

萱草等花卉纹,凤凰、孔雀、鸳鸯、鸳鸯和鸭等禽鸟纹,龙则辅以云纹或海水,此外还有婴戏、水波游鱼等。定窑由于釉色和装饰多有可取之处,一度为官府烧制宫廷用瓷,北方窑口争相模仿其风格,以提升品质,形成了以定窑为中心的定窑瓷系,名噪一时,传世品较多。

5、卵白釉釉:又称“枢府釉”,是元代景德镇新创的一种颜色釉,它与同时期限的青花一样,是元代瓷器的最高水平的标志,元卵白釉瓷的胎采用高岭土加瓷土的“二元配方”法,增加胎土中氧化铝的含量,既提高烧成温度,又得到大件瓷器在高温中不变形的效果,保证了质量。釉料为石灰碱釉,即在釉料中掺入适量的草木灰,使釉中含有碱金属钾和钠,同时降低氧化钙的含量。

由于釉的黏度提高,不易流淌,釉质紧密,烧成后釉面失透,光泽柔和。当时由于不可能把釉料中铁等杂质完全淘汰掉,早期器物颜色微闪青,晚期随着釉中含铁量的减少,色泽趋于纯正,见图 2-6。



图 2-6 卵白釉瓷器

Fig.2-6 The egg white glaze porcelain

卵白釉瓷器上常书“枢”、“府”两字,故又称“枢府瓷”。亦有在器物上书“太禧”或“福祿”字样或没有字铭的。由于这类瓷器制作精细,又有官府名称,加之所印云龙纹饰均为五爪龙,被后人认为是元代官窑的产品。卵白釉的发明,为明代白瓷的进一步发展奠定了基础^[7]。

2.3 乳浊釉国内外研究状况

乳浊釉的发展历史悠久。如欧洲陶瓷企业使用过的釉料乳浊剂经历了氧化锡、氧化锌、二氧化钛、磷酸盐、硅酸锆等过程。因氧化锡作为乳浊剂的成本过高,其现今的使用量已越来越少。在上世纪初,美国最先用锆英石作为釉料乳浊剂,后来英国开始使用锆英石取代氧化锡,降低了瓷砖装饰用釉料产品的成本。在常规釉料中

加入 5% 的氧化锡,可产生白里泛青的色调;氧化锌广泛应用于锆英石釉中,以提高白度与乳浊度。在高温卫生洁具釉料中的氧化锌具有强溶剂作用,能显著降低釉的粘度,因此目前仍在部分使用。在釉中加入氧化钛,可以制成高档的白色乳浊釉。而磷化合物作乳浊剂可使釉不透明并可增加釉对光的折射率,增加釉料的光泽。磷酸钙、骨灰、磷灰石均可适量配入釉料,使釉形成良好的乳浊与光亮效果。此外锂灰石、锂瓷石、锂霞石等含锂化合物也是很好的乳浊釉用原料。

对于乳浊釉,不论慢烧还是快烧条件下,国内外研得较多的是外加乳浊剂(TiO_2 、 SnO_2 、 ZrSiO_4 等)的单一微晶乳浊方式。研究的思路主要是基于乳浊剂与基质玻璃相存在较大的折射率差值,在一定温度下,乳浊剂以细分散晶体形式存在,引起光散射,产生乳浊^[9]。1958 年,日本学者加藤悦三以钙釉和含锌钙釉为基础釉,研制成具有液相分离结构的骨灰乳浊釉;1993 年,聂曼云利用 $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统开发出不含 P_2O_5 、 TiO_2 、 ZrSiO_4 等昂贵乳浊剂的应用于卫生瓷的分相乳浊白釉;1995 年,余丽达设计了全生料的 $\text{KNaO}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统分相乳浊釉,指出釉中熔析出的大量 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 的富硅液滴相充当了乳浊粒子;1995 年,陈德平等在 1050°C 、2h 的烧成条件下用 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 ZnO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 等常规化学组成的原料制成了乳浊白釉,该釉具有“分阶段多层次”的微分相结构,是釉面乳浊的原因所在。王春玲^[10]在基础釉中外加 6% 氧化钛乳浊剂,采用湿法球磨,制得乳浊效果理想、釉面白度高、适用范围广的新型钛乳浊釉。宫华、孙明星^[11]采用三角配料法优化锆乳浊釉的配方,得到一种烧成温度为 1230°C 、性能稳定、白度较高、锆英石用量较少的锆生料乳浊釉。西班牙学者 Judit Molera 和 Mario Vendrell-Saz^[12]应用 WDS、SEM/EDX、XRD 和 XRF 对伊斯兰锡釉陶瓷的化学成分和微观性能进行了分析,认为伊斯兰西班牙乳浊釉中含有 37~56% 的 PbO 和 4~15% 的 SnO_2 ,其乳浊机理是因为有小于 $1\mu\text{m}$ 的 SnO_2 颗粒的存在。目前研究最多的是锆乳浊釉,研究者在不同层面对锆釉中析出相的数量、尺寸和分布以及熔析行为等进行了研究。美国学者 Burnham W. King JR 和 Andrew L. Andrews^[13]通过实验研究了氧化锆瓷釉的两种乳浊机理:一是在釉中有未溶解的氧化锆颗粒残留;二是锆化合物在烧成时结晶,表明了数量、特性及原料的选取是引起各种瓷釉样品乳浊的原因。前苏联学者 Yu. G.Shteinberg 等^[14]对锆乳浊机理进行了研究,认为由于微晶析出氧化锆,从而产生乳浊。国内学者陈志强、苏宪君等^[15]认为硅酸锆作为陶瓷釉料乳浊剂,其粒度越细,乳浊效果越好,要满足生产高档建筑卫生陶瓷的要求,其最大粒径最好小于 $5\mu\text{m}$,平均粒径在 $1\mu\text{m}$ 左右,而且 ZrSiO_4 纯度越高,乳浊效果越好, Fe_2O_3 杂质的含量最好小于 0.05%。但由于高质量硅酸锆价格昂贵,且其最大加入量也受到限制,过多引入将导致釉熔体高温粘度大、流动性差,容易出现针孔、釉面粗糙等缺陷,所以如何降低硅酸锆用量又不影响其乳浊效果一直是困扰人们的一个难题。

目前研究的一个热点是选择其它廉价乳浊剂(如天然磷灰石)来取代或部分取代锆英石研制低锆复合乳浊釉,以降低生产成本。如马建杰、董宝军^[16]在实验的基础上,提出了在乳浊釉中用磷灰石取代锆英石的可能性。研究发现,磷灰石的引入可使釉的物理化学性能发生变化,克服了锆英石带来的釉面缺陷,使釉面的光泽度、白度等均有所提高。刘雪东和王泽华^[17]设计了一系列适用于卫生瓷大生产使用的低锆复合乳浊釉,具有乳浊剂用量少、乳浊度高、成本低等优点,只用4%~6%超细锆英粉和氟磷增白剂,调整釉料硅铝比值为11~12,就可制备出符合要求的卫生瓷釉。王境堂、郝国龙等^[18]采用锆英石及磷酸钙为复合乳浊剂,发现当石英为15~25%,钠长石10~20%,锆英石10~20%,磷酸钙1~5%等组成范围时可得到釉面平整光亮、白度高、乳浊效果好的生料釉。由于陶瓷生产普遍采用高温作业(一般在1200℃以上),烧成燃料费用占生产成本的30%以上,因此,在陶瓷工业中,提质降耗和产品换代已经迫在眉睫,对低温釉的研究是实现这一目标的有效途径之一。董大静^[19]讨论了低温一次烧成釉面砖坯釉料的选择及其相互适应性。他指出,坯体应具备低温烧结性,烧成温度在1050~1100℃范围内;坯体烧成后适宜的膨胀系数为 $7.0\sim 7.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。面釉的烧成温度应与坯体的烧成温度相同,始熔温度要高于坯体的排气温度,膨胀系数应为 $5.5\sim 6.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,以使坯釉匹配。此外,通过制定合理的烧成曲线可减少釉面缺陷。李伟东和黄建国等^[20]提出了在低温快烧条件下制备自生乳浊釉的研究思路,从材料制备科学的观点出发,研究适合低温快速烧成(1000~1200℃、0.5~1h)的多元系统,通过优化组成设计及物理化学过程的控制,使釉熔体在烧成过程中产生一级或多级分相,还可能辅以少量高折射率微晶析出,从而形成大量微米至亚微米级不混溶微滴结构或微滴和微晶的复相结构,产生较强的乳浊效果。

基于以上考虑,积极寻找和开发新型陶瓷原料(如何降低硅酸锆用量,但不降低乳浊效果),降低企业生产成本,从而提高经济效益便成了陶瓷工作者的首要任务。

2.4 本课题主要研究内容

本课题拟着重进行以下几个方面的研究:

- (1) 通过实验研制出无乳浊剂的乳浊釉;
- (2) 探究滑石的量对釉面乳浊效果的影响;
- (3) 通过实验确定最佳无乳浊剂的乳浊釉的配方。

3 实验内容

3.1 实验原料与设备

3.1.1 实验原料

本研究主要用矿物原料有钾长石、方解石、烧滑石、粘土、石英等，具体原料化学组成详见表 3-1

表 3-1 原料的化学组成

Tab. 3-2 The chemical composition of the raw materials

原料/组成%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	KNaO	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
长 石	64.76	18.32	14.22	0.61		0.24
方解石				100		
烧滑石	66.54	1.19		3.1	33.46	0.14
黏 土	45.06	35.99		0.3	0.14	3.25
石 英	96.6	0.11		3.02	0.12	

3.1.2 原料成分作用

本课题实验在科技学院材料楼实验室进行，主要用的实验仪器设备见表 3-3

表 3-2 实验所用仪器和设备

Tab. 3-2 The apparatus and equipments in the experiments

名称	型号	数量	单位	产地
架盘物料天平	BP—II 型	1	台	上海医用激光仪器厂
快速球磨机	HYB—II	1	台	佛山市华洋仪器有限公司
恒温干燥箱	101—1A	1	台	上海泸嘉仪器厂
箱式电炉	KSW—12—11	1	台	江苏宜兴丁山电炉厂
白度色度计	WSD—3A	1	台	成都贝斯达仪器厂
扫描电子显微镜	JSM—6700F	1	台	日本电子公司

实验中还用到下列常用的实验器材：玻璃棒、量筒、烧杯、目筛、球磨罐、研钵、药勺、钳子等。

3.2 实验工艺

3.2.1 实验工艺流程

为了体现白色乳浊釉乳浊的效果，本实验选用景德镇普通陶瓷材料店的泥料，用实验室内用的圆饼模型压制成型得到坯体，在恒温干燥箱中干燥后用砂纸将坯体打磨光滑，清理坯体后待用。

取适量的釉料原料，按质量百分比用天平称取，每个配方为 100g。倒了入球磨罐后，分别加入 55ml 水，0.05gCMC，0.3%水玻璃（3g），球磨 20min 后釉料黏稠，再加入 4 滴 PASS，震荡摇匀继续球磨 10min，流动性良好后过筛得到实验釉料。

釉料制备工艺流程图见图 3-1

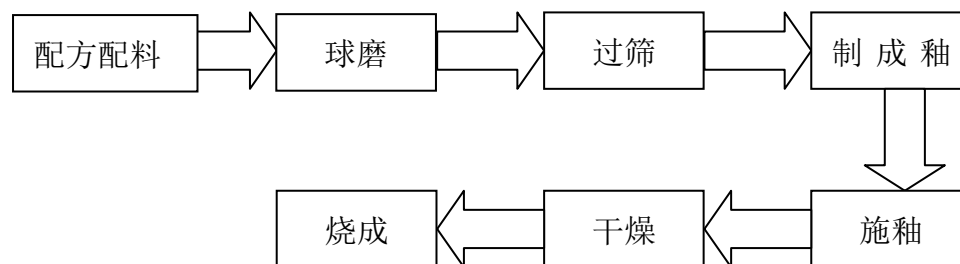


图 3-1 乳浊釉的制备工艺流程

Fig.3-1 The Craft process of preparing the opaque glaze

3.2.2 实验工艺参数介绍

施釉方法：施釉方法一般可采用吹釉、浸釉、涂釉、荡釉。本实验所研制的乳浊釉中综合考虑一些因素最后采用的是浸釉。

白色乳浊釉釉浆的主要工艺参数

球磨参数：料:球:水=1:2:0.55

球磨时间：30min

釉浆细度：过 250 目筛，筛余小于 0.3%

施釉方式：浸釉

施釉厚度：4mm

烧成温度：1290℃

烧成时间：4h

保温时间：30min

3.4 实验方案设计

3.4.1 试验方案确定

现行的乳浊釉（通过在釉中加入氧化锡、锆英石等做乳浊剂），近年来，陶瓷行业的日益庞大，原料的大量开采已经满足不了现在的状态，而且氧化锡、锆英石等乳浊剂价钱很高，从而增大了制作工艺成本。

然而，本课题的研究方案也正是因为这个问题而开展的，对于通过改变从滑石中引入氧化镁的量对釉层乳浊效果的研究，能有效的提升这方面的经济效益。通过查阅资料分析得出：在氧化铝（ Al_2O_3 ）的用量范围为 0.35~0.55 和石英（ SiO_2 ）的为 3.0~6.0 之间，通过釉式的计算方法算出各个原料的百分数含量，按照不同的氧化铝（ Al_2O_3 ）和氧化硅（ SiO_2 ）的配料量来计算原料的配方，考虑到坯釉的结合性，提出釉料中粘土的含量不能大于 10%，算出白色乳浊釉的基础配方进行正交试验选取乳浊效果最佳的配方。基础配方见表 3-3

表 3-3 白色乳浊釉的基础配方

Tab. 3-3 Batch formula of white opaque glaze (wt%)

长石	石英	烧滑石	方解石
25	45	10	6

3.4.2 实验分析方法

本实验采用了正交试验法及单因素实验法进行实验。正交试验是为了确定釉料的最佳配方，而单因素实验法是用来探究无乳浊剂乳浊釉釉料配方中的某原料对该乳浊效果的影响。

3.5 正交试验

在上述的探索性实验中提到的白色乳浊釉的基础配方进行正交试验。表头设计固定粘土的用量为 8%

表 3-4 水平因素表

Table 3-10 Factor and standard of test

水平	因素			
	A 石英(g)	B 长石(g)	C 烧滑石(g)	D 方解石(g)
1	22	42	8	4
2	25	45	10	6
3	28	58	12	8

根据选取因素水平表，选用正交表 $L_9(3^4)$ ，如下表 3-5 所示：

表 3-5 正交表 $L_9(3^4)$
Table 3-5 orthogonal table $L_9(3^4)$

编号	A	B	C	D
1#	1	1	1	1
2#	1	2	2	2
3#	1	3	3	3
4#	2	1	2	3
5#	2	2	3	1
6#	2	3	1	2
7#	3	1	3	2
8#	3	2	1	3
9#	3	3	2	1

由上表可设计出 9 组配方组成，如下表 3-6。

表 3-6 实验配方组成

Table 3-6 Composition of phosphorescence of test

编号	A	B	C	D
1#	1	1	1	1
2#	1	2	2	2
3#	1	3	3	3
4#	2	1	2	3
5#	2	2	3	1
6#	2	3	1	2
7#	3	1	3	2

编号	A	B	C	D
8#	3	2	1	3
9#	3	3	2	1

将 9 组实验配方各施釉一块坯体，放入同个烧成制度下烧制，观察烧制后的样品的釉面乳浊效果并测试白度，依次记录下。通过对比白度以及釉面乳浊效果后，选取 5#配方进行优化并通过单因素试验法进一步分析。

3.6 探究滑石的量对乳浊效果的影响

通过对单因素试验探究滑石中引入氧化镁的量对釉面乳浊效果的影响。实验安排见表 3-7

表 3-7 乳浊釉的单因素试验方案(g)

Tab.3-7 The single factor test of the opaque glazes (g)

石英	长石	方解石	粘土	烧滑石
27	48	4	8	13
27	48	4	8	15
27	48	4	8	17
27	48	4	8	19
27	48	4	8	21

根据单试验因素的配方，每个试验编号做一个试样在同个烧成制度下烧制。通过对比白度以及釉面乳浊效果分析考虑是否会出现滑石的量的变化而随之变化。

3.7 测试方法

3.7.1 白度测试

本实验对釉面白度的测试采用成都贝斯达仪器厂成产的 WSD—3A 型数显白度色度计。WSD—3A 数显白度色度计主要适用于非彩色表面平整的物体或粉末的白度测量，可以准确的得出与视感度相一致的白度值，一起的测量接收采用光电效应原理，由光电池接收到试样表面漫反射的辐亮度能量值，经自动稳零运算放大器放大后，输入到校准电路进行能量值校准，再由数字显示器直接显示出试样的白度值^[21]。

3.7.2 扫描电子显微镜测试（SEM）

本实验将釉面乳浊效果最佳的优化配方 5#烧成后的样品作敲碎处理，浸入浓度为 5%的氢氟酸腐蚀 30s 进行处理，然后采用日本产的 JSM—6700F 型扫描电子显微镜对处理好的釉层进行测试，观察样品釉层的形貌特征。

其原理是从电子枪阴极发出的电子束，受到阴阳极之间加速电压的作用，射向镜筒，经过聚光镜及物镜的会聚作用，缩小成直径约几毫微米的电子探针。在物镜上部的扫描线圈的作用下，电子探针在样品釉层作光栅状扫描并且激发出多种电子信号，这些电子信号被相应的检测器检测，经过放大、转换，变成电压信号，最后被送到显像管的栅极上并且调制显像管的亮度。显像管中的电子束在荧光屏上也作光栅状扫描，并且这种扫描运动与样品釉层的电子束的扫描运动严格同步，这样即获得衬度与所接收信号强度相对应的扫描电子像，这种图像反映了样品釉层的形貌与结构组成^[22]。

4 结果分析及讨论

4.1 正交试验的分析

正交试验中在 1290℃对釉料 9 个配方白色乳浊釉试样的烧成样品，见图 4-1。

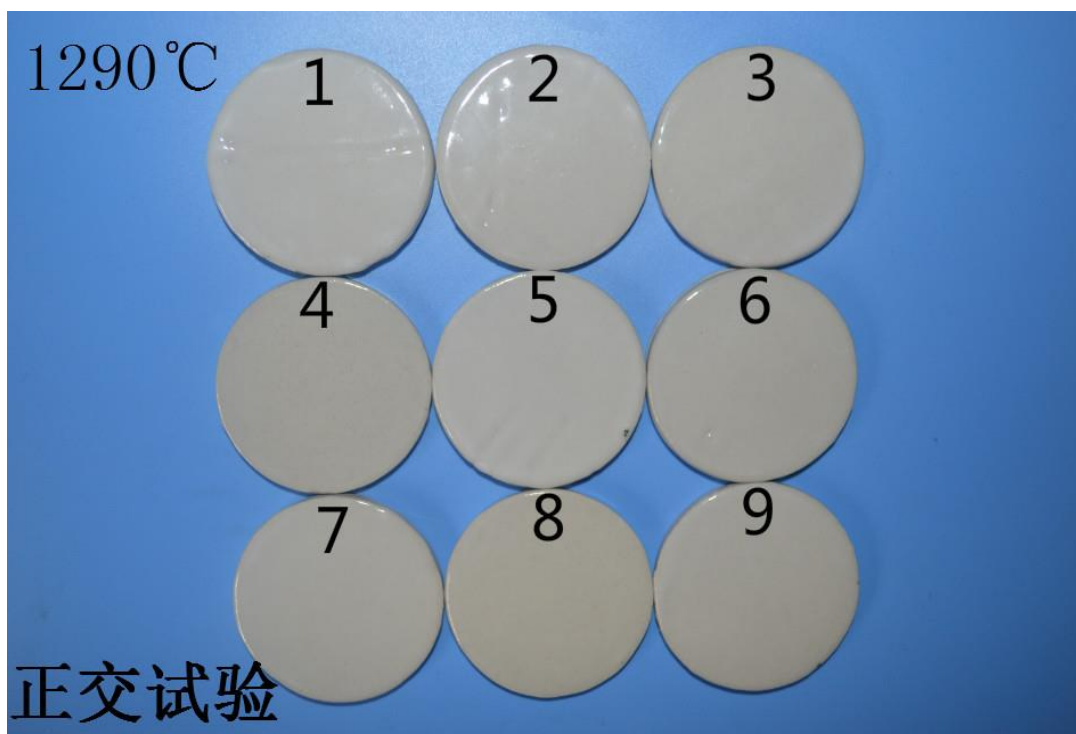


图 4-1 1290℃的烧成样品

Fig.4-1 1290℃ firing samples

总体呈现的釉面乳浊效果不明显，可能是釉面上的釉层厚度不够，釉面太薄了，白度在坯体上不能很好的显示出来，而且釉面的光泽度在硅的范围为（3.0~4.5）与铝的范围为（0.35~0.5）之间较有光泽，釉面光滑。个别因为施釉不当造成釉面不平整。从釉层表面上看，1#和 5# 白度略高。

在烧出的试样中测试白度，选出白度最佳的一组配方优化进行单因素试验，所以需测试烧出试样的白度，虽然釉面乳浊效果不佳。白度测试结果见表 4-1。

表 4-1 正交试验白度测试

Tab.4-1 The orthogonal test of the opaque glazes

试验编号	白度	实验编号	白度	试验编号	白度
1	46.19	4	43.56	7	45.54
2	44.83	5	48.41	8	43.76

试验编号	白度	实验编号	白度	试验编号	白度
3	43.11	6	43.65	9	44.87

综上测试结果，5#白度最佳，因此选取 5#配方优化进行单因素试验。

4.2 探究滑石的量对白度的影响分析

试验中通过改变滑石的量探究对釉面白度的影响，见图 4-2。

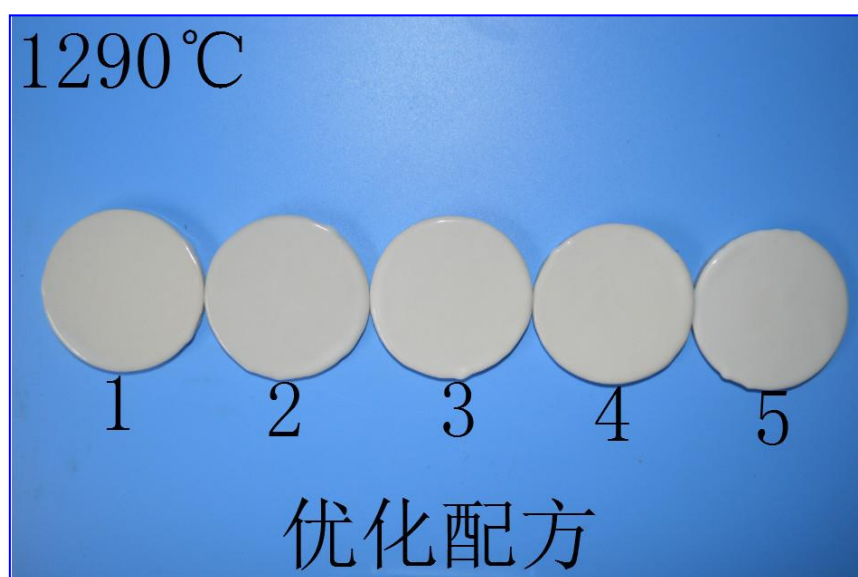


图 4-2 单因素试验的烧成样品

Fig.4-2 The single factor test of the firing samples

在这组试验中，釉面效果较之前好，通过测试白度得出最佳配方，白度测试见表 4-2

表 4-2 单因素试验白度测试

Tab.4-1 The single factor test of the opaque glazes

试验编号	白度	试验编号	白度
1	48.56	4	54.06
2	49.78	5	55.87
3	51.79		

通过测试白度，得知 5#配方乳白效果最佳，并且釉面的白度随着滑石的含量的增加而增加，呈现出递增的现象。因此可以得出滑石的含量会影响白色乳浊釉的乳

浊效果。5#配方效果图见图 4-3。

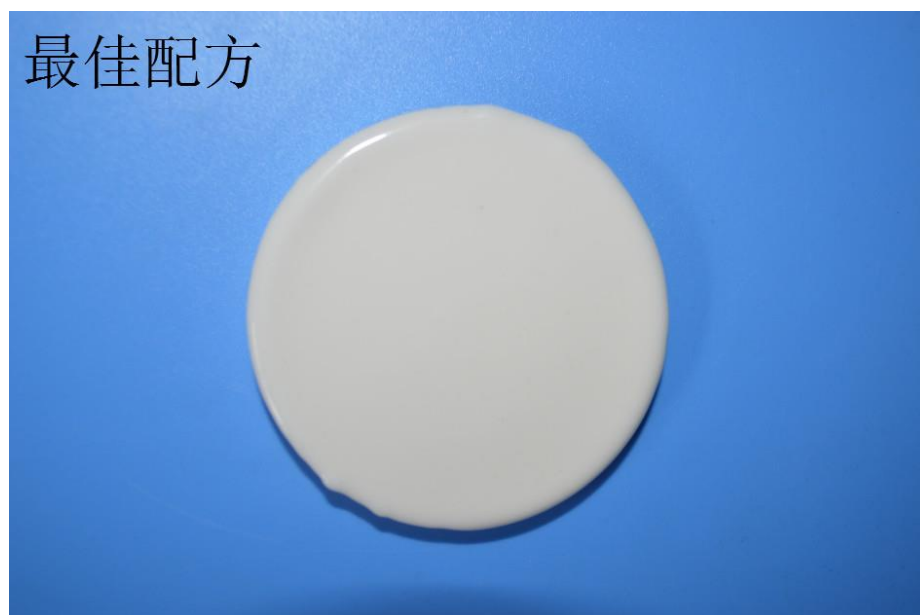
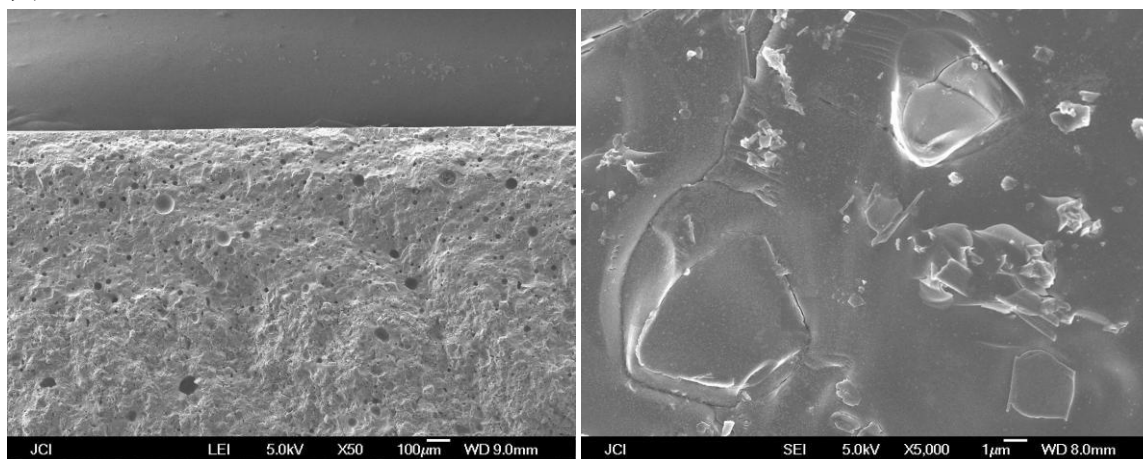


图 4-3 最佳配方 5#的效果图

Fig 4-3 the rendings of Formulation 5#

4.3 扫描电子显微镜测试（SEM）分析

最后对原来假设的可能原因做扫描电子显微镜测试，通过科学的方法证明导致釉面的乳浊效果的原意. 下四幅图是用扫描电子显微镜测试的釉层断面的形貌像图，图 4-5。



(a)

(b)

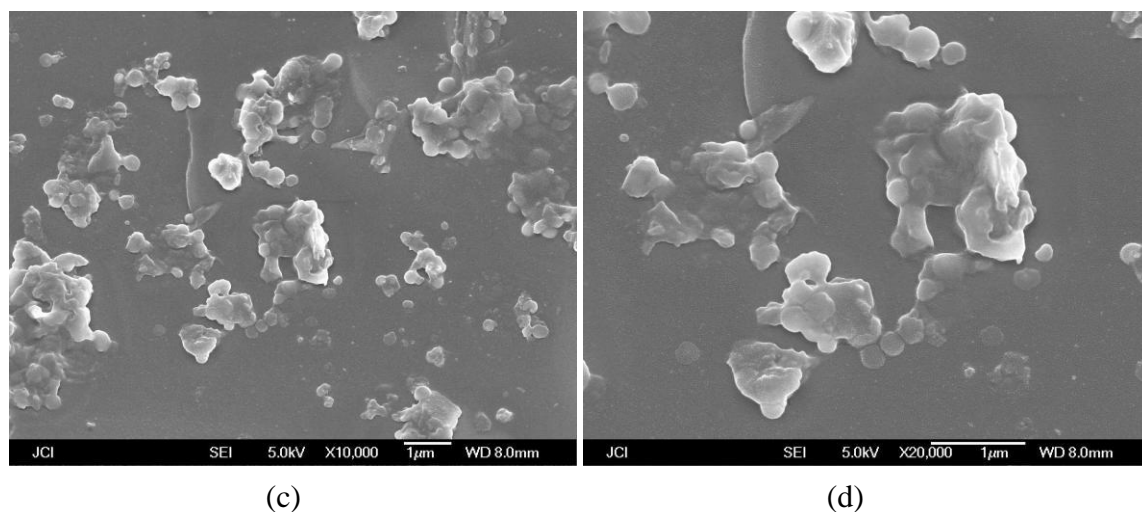


图 4-5 釉层断面 SEM 形貌

Fig.4-5 SEM morphology of the glaze layer section

从图上可以很清晰的看清楚釉层中未熔融的晶体，导致了整个坯体的乳浊效果。

- (a) 是放大了 250 倍的图像，显示了釉层的气孔。
- (b) 是放大了 5000 倍的图像，显示了釉层中的。
- (c) 是放大了 10000 倍的图像，更加清晰的显示了导致乳白的晶体的存在。
- (d) 是放大了 20000 倍的图像，也是显示了导致乳白的晶体的存在。

5 结论

通过采用一系列正交实验方法和单因素实验方法制得的不含乳浊剂的乳浊釉，可得出以下实验结论：

（1）本试验中获得最佳乳浊效果的白色乳浊釉配方组成为（wt%）：长石 44.44%、方解石 3.7%、烧滑石 19.44%、粘土 7.4%、石英 25%；

（2）该乳浊釉的最佳工艺：球磨时，料球水比为 1：2：0.55，球磨 30 分钟，烧成制度为：1290℃，烧 4h，保温 30min；

（3）不添加乳浊剂的乳浊釉釉的施釉厚度一定要比一般釉要厚，一般控制在 0.4mm-0.6mm 为宜。

6 经济分析

6.1 成本价格的核算

表 6-1 原料价格表

Tab.6-1 The price list of material

原 料 名 称	原 料 价 格（元/吨）
长石	380
方解石	500
烧滑石	1000
粘土	400
石英	200

6.2 每吨乳浊釉的价格

表 7-2 乳浊釉料的原料价格表

Tab.7-2 The price list of opaque glazes material

原料	长石	方解石	滑石	粘土	石英
单价（元/吨）	380	500	1000	400	200
用量	0.44	0.037	0.194	0.074	0.25
总计（元）	167.2	18.5	194	29.6	50

每吨不添加乳浊剂的乳浊釉的成本费用 = $167.2 + 18.5 + 194 + 29.6 + 50 = 459.3$ （元）

6.3 税收和利润

通过市场了解，一般销售的乳浊釉料价格大概为 2100 元/吨，对于一吨乳浊釉来说，成本费用将近 1358 元，假设水电费、人工费、损耗等共占总费用的 20%，则对一吨釉料来说：

总成本费用 = $459.3 + 459.3 \times 0.2 = 551.16$ （元/吨）

利润率 = $[(2100 - 551.16) / 2100] \times 100\% = 73.75\%$

从上述经济分析来看，用乳浊釉可以给公司带来很好的经济效益。

致 谢

通过大学四年的学习，我已经初步掌握了专业知识，动手能力也有了很大的提高，毕业课题的开始给了自己一个理清系统知识和很多思考的机会，毕业课题的开展是我自大学四年中所学知识的一次全面综合的考核，也是巩固所学理论知识，拓展专业知识面培养我们的一个独立思考的能力，同时也是把理论付诸实践，很好的接好起来的一种有效途径和手段。通过这次毕业课题的完成，大大提高了我们动手动脑的能力。

在这次完成课题之前，我查阅了许多相关的资料和文献，在试验的过程中，也是竭尽所能，把自己所学到的知识全部用在了试验过程中，经过借鉴前人的最终经验，也通过自己的不断努力最终研究出了乳浊釉白度的结论，还有很多的地方或许有待以后有机会能够进一步的深入探究。

在做课题的过程中，从初步的设想到论文的完成，都得到了指导老师刘阳老师的谆谆教导，导师认真严谨的科研态度和对学生的严格要求，细心指导，使我由衷的敬佩和感谢，此外还得到了一些其他老师恶化同学的热心帮助，在此一一表示感谢！

感谢参加论文评审和答辩的所有专家、教授和老师的宝贵意见。感谢培养我四年的母校——景德镇陶瓷学院。在这我度过了人生最美好的青葱岁月，从一个懵懂无知的高中生成为一个本科毕业生，母校的恩情永记于心！

参考文献

- [1].武秀兰,任强,王芬, $R_2O-RO-AL_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ 系分相/析晶乳浊釉乳浊粒子的形成机理, [J].硅酸盐通报, 2006(1):26-29
- [2].马铁成, 缪松兰等. 陶瓷工艺学. 中国轻工业出版社. 2002.
- [3].西北轻工业学院等编. 陶瓷工艺学. 中国轻工业出版社. 1997.
- [4].徐晓虹, 陈绪娟, 吴建锋. 国内外乳浊釉的研究现状及我国釉料发展方向. 佛山陶瓷, 2007,14(10): 17-20
- [5].J.Aparici, A.Moreno,A.Escardimo, J.L.Amor,S.Mestre.of opacification in zirconium ceramic glazes used in single-fired wall tile Manufacture.steko i keramika(2).27-28,1992.
- [6].W. D. 金格瑞著, 陶瓷导论. 清华大学无机非金属材料教研组译. 中国建筑工业出版社, 1982, 3~15.
- [7].陈显求、黄瑞福、陈士萍. 中国古陶瓷科学技术成就. 上海科学技术出版社, 1995.26(4):5-8.
- [8].Taylor J Ra, Bull A C. 陶瓷技术[M]. 厦门. 鹭江出版社, 1990, 5(1).
- [9].李伟东, 黄建国, 孙承绪, 等. 低温快烧自生乳浊釉[J]. 材料导报, 2000(14): 38~40
- [10].王春玲. 新型钛乳浊釉的研究和应用[J]. 江苏陶瓷, 1998(3):3~4
- [11].宫华, 孙明星. 锆生料乳浊釉的研制[J]. 陶瓷科学与艺术, 2002(3): 24~26
- [12].Judit Molera and Mario Vendrell-Saz.Chemical and Textural Characterization of Tin Glazes in Islamic Ceramics from Eastern Spain[J].Journal of archaeological science,2001,28,331~340
- [13].Burnham W. King JR, Andrew L. Andrews. Development of opacity in zirconia enamels[J]. Journal of the American Ceramic Society, 24(11):360~367
- [14].Yu.G.Shteinberg,E.Yu.Tyurn.Opaque (dull) sitall-liquation zirconia glaze[J]. Glass and Ceramics,34(1977):247~249
- [15].陈志强, 苏宪君, 王 芸.超细硅酸锆粒度及纯度对陶瓷釉乳浊性能的影响[J].中国粉体技术, 1999, 5(5): 38~39
- [16].马建杰, 董宝军.磷灰石在乳浊釉中应用的研究[J]. 陶瓷科学与艺术, 2003: 8~10
- [17].刘雪东, 王泽华. 低锆复合磷乳浊釉在卫生瓷上的应用[J].佛山陶瓷, 2000(2): 18~20
- [18].王镜堂, 郝国龙, 郑国兴. 锆磷复合乳浊生料釉的研究[J].现代技术陶瓷, 1999(4): 30~34

-
- [19].董大静.低温一次快烧釉面砖坯釉料的选择及其相互适应性[J].河北陶瓷, 2000, 28(3): 36~37
- [20].李伟东, 黄建国, 孙承绪等.低温快烧自生乳浊釉[J].材料导报, 2000, 14(3): 38~40
- [21].曹春娥, 顾幸勇等.无机材料测试技术.江西高校出版社. 2002.
- [22].张素新, 刘江平等.扫描电子显微学报. 2002, 21 (5): 753-754