

# 日用陶瓷原料的分析 及坯釉配方

RIYONGTAOCIMUANLIAODEFENXI  
JIPEIYOUPEIFANG

张忠铭 编



上海交通大学出版社

# 日用陶瓷原料的分析及坯釉配方

张忠铭 编著

上海交通大学出版社

## 内 容 简 介

本书系统地叙述了各种陶瓷原料的性能,作用和质量要求,原料和坯釉料的化学分析,物性试验和研究方法,直至各种日用陶瓷的坯料和釉料配方,使之从原料到配方构成了一个有机的整体。

本书可供有关大专院校师生及从事陶瓷生产和科研的广大工程技术人员阅读。

## 日用陶瓷原料的分析及坯釉配方

\*

上海交通大学出版社出版

淮海中路 1954 弄 19 号

新华书店上海发行所发行

常熟文化印刷厂排版印装

---

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张 11.625 字数 284000

1986 年 8 月第 1 版

1986 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—7,600

统一书号 15324·22

科技书目 126—207

---

定价 2.50 元

## 前 言

日用陶瓷在国计民生中具有不可缺少的作用，而且越来越为消费者所讲究。人们不仅对于餐、茶具等日常必需品要求精美，对陈设陶瓷（如各种雕塑、花瓶、瓷板画等），更要求富有欣赏价值，其中一些还要求艺术与实用相结合（如文具、灯具等）；而且随着人民生活水平的提高，各种卫生陶瓷（如便器、澡盆等）以及建筑陶瓷（如各种面砖、大型陶瓷壁画等）也深入到团体和家庭用户之中，这些产品就坯釉配方类型而言均属于日用陶瓷器（包括炻器）。因此，要求日用陶瓷在产量、质量方面，都必须满足人们生活水平日益发展、提高的需要。

几千年来，我国陶瓷技艺历经众多匠师的辛勤努力，由陶进到瓷，由单一釉进到多种色釉，从实用器皿到艺术陶瓷，广传海内外，获得“瓷国”之称，在西文中就把“瓷器”和“中国”写作一个词“China”。因此，我们要继承祖国陶瓷技艺的优良传统，在借鉴国外之长的基础上善于发掘，勇于革新，创出一个民族风格与时代气息相结合的新路。

我国陶瓷资源丰富，这是发展陶瓷生产的先决条件。为满足国内外需要，全国各地的陶瓷厂如雨后春笋，迅速地发展起来。生产好的陶瓷产品，首先取决于陶瓷原料，全面去认识并加以综合利用它，这是至关重要的。本书对于对陶瓷原料的种类、性能和作用，以及对其质量的要求和评价，进而对其理化分析和研究方法，并据此对日用陶瓷的坯釉配方，作出了相关的阐述，目的是使之从原料到配方连成一个有机的整体。如果说本书有所裨益的话，除了作者几十年科研、生产实践的一些心得体会外，还在于吸取了前人和国内外同行的宝贵经验。在编著过程中，得到了我院副院长陆文遂副教授等领导的热心关怀，以及刘楨、吴大选、余梅、周佩旋、冯世昌等同志的支持；胡眉光同志描绘插图；书稿经对陶瓷富有研究的中国科学院上海硅酸盐研究所陈显求副研究员和陶瓷界前辈戴粹新先生审阅；同时有关编辑同志付出了辛勤的劳动；在此一并表示衷心的感谢。

作者虽从事陶瓷专业工作多年，但限于水平，书中错误不妥之处在所难免，谨请读者指正。

作者

一九八五年五月五日

于景德镇陶瓷学院

# 目 录

<b>第一章 日用陶瓷原料的种类、性能和作用</b> .....	1
§ 1-1 粘土类原料.....	1
§ 1-2 石英类原料.....	7
§ 1-3 长石类原料.....	8
§ 1-4 其它原料.....	10
§ 1-5 化工原料.....	14
§ 1-6 辅助原材料.....	15
<b>第二章 日用陶瓷原料的质量要求和评价</b> .....	17
§ 2-1 普遍的质量要求.....	17
§ 2-2 对粘土的质量要求.....	17
§ 2-3 对石英的质量要求.....	19
§ 2-4 对长石的质量要求.....	20
§ 2-5 对滑石的质量要求.....	21
§ 2-6 对其它原材料的质量要求.....	21
§ 2-7 日用陶瓷原料质量的评价.....	22
<b>第三章 陶瓷原料化学分析</b> .....	24
§ 3-1 铝硅酸盐原料化学分析.....	24
§ 3-2 高硅质原料化学分析.....	29
§ 3-3 青花料化学分析.....	32
§ 3-4 颜色釉化学分析.....	39
§ 3-5 其它原材料化学分析.....	50
§ 3-6 陶瓷原料中金属铁化学分析.....	58
<b>第四章 陶瓷原料的主要物性测定</b> .....	61
§ 4-1 可塑性测定.....	61
§ 4-2 干燥强度的测定.....	63
§ 4-3 颗粒度的测定.....	64
§ 4-4 相对粘度、相对流动性和蚀变性的测定.....	68
§ 4-5 干燥收缩和烧成收缩的测定.....	69
§ 4-6 真比重的测定.....	70
§ 4-7 耐火度的测定.....	72
<b>第五章 陶瓷原料的研究法</b> .....	75
§ 5-1 光学显微镜(OM).....	75
§ 5-2 偏光显微镜(PM).....	76
§ 5-3 电子显微镜.....	78
§ 5-4 热分析.....	80
§ 5-5 X射线衍射分析.....	86
§ 5-6 红外光谱分析.....	88

§ 5-7	高温显微镜.....	91
§ 5-8	电子顺磁共振法.....	93
§ 5-9	其它研究方法.....	95
<b>第六章</b>	<b>日用陶瓷原料的坯釉配方.....</b>	<b>97</b>
§ 6-1	各种氧化物在坯釉中的作用.....	97
§ 6-2	物性测定数据的作用 .....	100
§ 6-3	坯釉配方的依据和要求 .....	107
§ 6-4	坯和釉料组成的表示法 .....	107
§ 6-5	配方的计算 .....	109
§ 6-6	日用陶瓷坯釉配方的种类 .....	125
§ 6-7	彩釉 .....	157
<b>参考文献</b>	.....	<b>177</b>

# 第一章 日用陶瓷原料的种类、性能和作用

日用陶瓷系与工业陶瓷相对而言，所使用的原料有很多是通用的。陶瓷原料的分类方法很多。按用途来分，可分为坯用原料、釉用原料和辅助原料；按性质来分，可分为可塑性原料、减粘原料、熔剂、特殊原料和辅助材料；按矿物成分来分，可分为粘土类矿物原料、瓷土及瓷石、长石、石英和其它原料等。现根据陶瓷原料的种类、性能，并结合其在日用陶瓷中的作用，特分别加以阐述。

## § 1-1 粘土类原料

粘土原料是日用陶瓷（特别是其坯体）的主要原料之一。它是多种微细矿物的混合物，其主要成分为含水铝硅酸盐矿物，有高岭土、膨润土、木节土和耐火粘土等，在制瓷中有增强可塑性和提高耐火度等作用。

### 一、粘土的定义

广义地说，凡粒径多数小于2微米，主要由粘土矿物组成并具有一定特性的土状岩石均称为粘土。粘土矿物晶体结构是由 $\text{SiO}_4$ 四面体组成的 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ 层和一层由铝氧八面体组成的 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 层相互以顶角联接起来的层状结构，如图1-1所示。

粘土矿物的本质和性能，在很大程度上取决于它们的结构。

从外观上看，粘土有白、灰、黄、红、黑等各种颜色；从硬度来说，有的粘土柔软，可在水中散开，有的粘土则呈致密块状；从含砂来讲，有的粘土较多，有的少量含或不含砂子。粘土矿物或大或小都具有可塑性，这种可塑性有利于陶瓷的成型。

粘土矿物的成分是高岭石、多水高岭石、蒙脱石和水云母等，伴生矿物有石英、长石、方解石、赤铁矿、褐铁矿等，以及一些有机物质。其化学成分主要是 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ，也含有少量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 等。

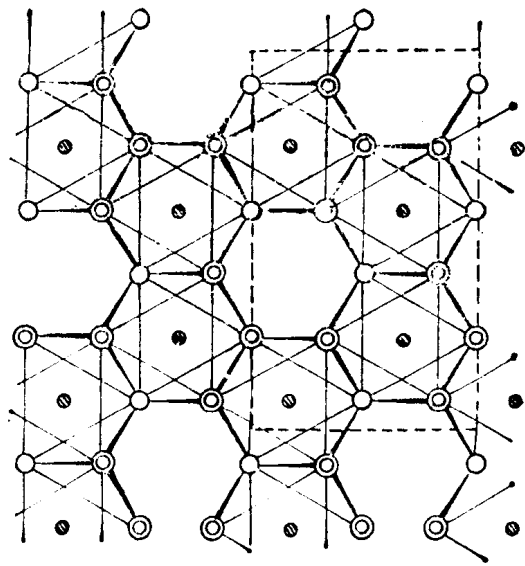
粘土除可塑性外，通常还具有较高的耐火度，良好的吸水性、膨胀性和吸附性。

### 二、粘土的主要类型和性能

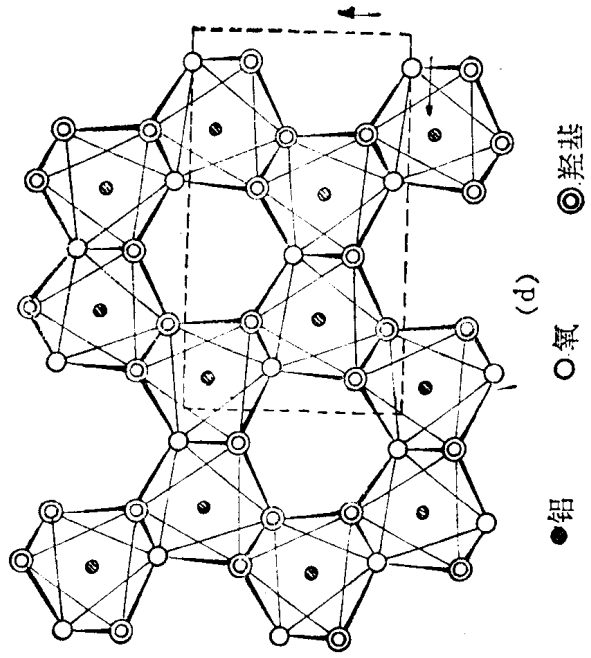
#### (一)高岭石(Kaolinite)类

因为这种粘土首先在江西景德镇东部的高岭村山头发现，故国际上都把这种制瓷粘土称为高岭(Kaolin)土，它的主要矿物成分是高岭石和多水高岭石。前者的化学式是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其重量百分比为 $\text{Al}_2\text{O}_3 39.53\%$ 、 $\text{SiO}_2 46.51\%$ 、 $\text{H}_2\text{O} 13.96\%$ ，但在化学分析中得不到此理论值，这是因为或多或少地含有杂质之故；后者的晶体结构式为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其成分的理论值常为： $\text{Al}_2\text{O}_3 34.7\%$ 、 $\text{SiO}_2 40.8\%$ 、 $\text{H}_2\text{O} 24.5\%$ 。

高岭石的结晶属于双层结构，即如粘土矿物中氧离子从 $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ 面凸出来而进入并衔接 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 面，这样两层就组合成为 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ ，其结构示于图1-2。它是由许多平行

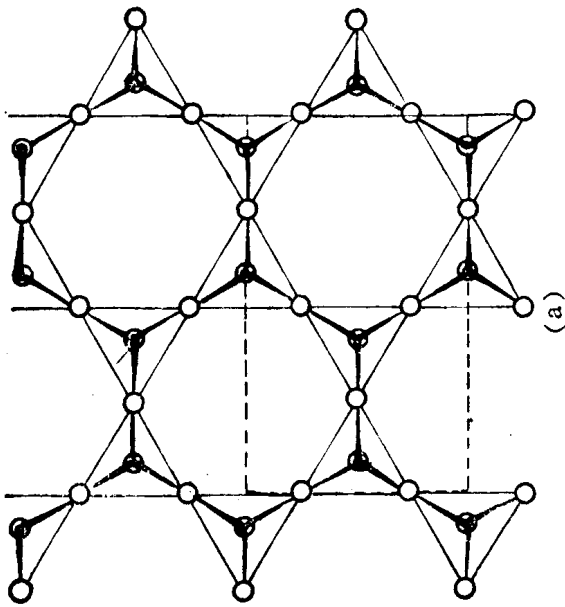


(b)

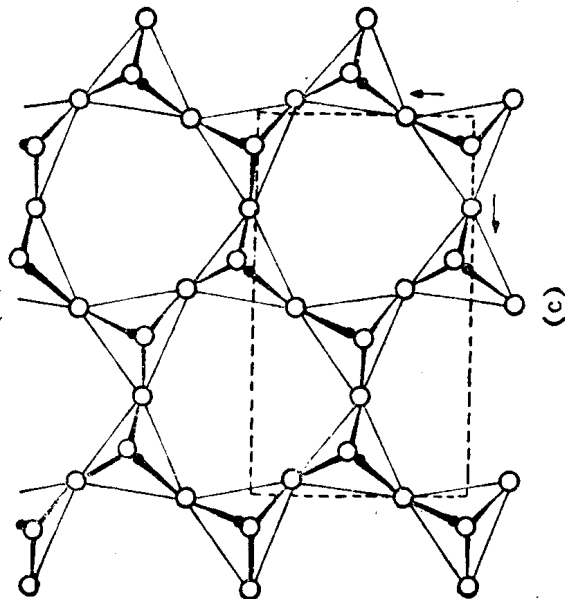


(d)

图 1-1  $\text{Si}_2\text{O}_5$  和  $\text{AlO}(\text{OH})_2$  层的原子排列  
(a)和(b)是理想的情况;(c)和(d)是在高  
岭土和地开石中发现的畸变了排列



(a)



(c)



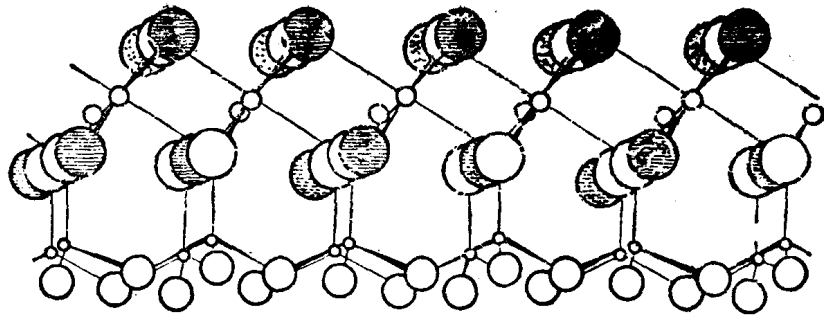


图1-2 高岭石结构透视图(下半部是Si-O四面体层,上半部是Al-O, OH八面体层)

的晶层组成,每一晶层由一层硅氧四面体和一层铝氧八面体,通过共用的氧原子联系在一起;相邻两晶层通过八面体的OH键和另一层四面体的氧以氢键相联系。在晶格破坏时,最外层边缘上有断键,电荷出现不平衡,吸附其它阳离子,其外表面的OH<sup>-</sup>中的H<sup>+</sup>可被K<sup>+</sup>或Na<sup>+</sup>等所取代,故在化学分析中常含有钾、钠等氧化物。

高岭土质地细腻,纯者为白色,含杂质时呈黄、灰或褐色。外观呈土状、致密状或角砾状,质软,用指甲可以划开,以舌舔则粘舌并有土味。比重2.54~2.60。其晶体呈极细的六角形片状,轮廓清晰,晶片往往互相重叠,晶片厚度约0.05微米(μm),平均直径0.7微米,面间角106~140°。

由于高岭土含Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>较高,故具有高的耐火度,烧成范围也较宽,烧后具有良好的机械强度和化学稳定性等,故在日用陶瓷生产中是主要的原料之一。

我国的高岭土资源丰富,江苏的苏州土、湖南的界牌土、江西的星子土、陕西的上店土、山西的大同土等,都是以高岭石为主要矿物的高岭土。属于高岭石类的粘土矿物还有地(迪)开石(Dickite)、珍珠陶土(Nacrite)和多水高岭石(埃洛石Hallysite,又称永叙石,为我国四川永叙县以盛产这种矿物为主的粘土而得名)等。

各地产的高岭土的组成有异,苏州土是由片状和杆状两种结构的高岭石混合组成;界牌土属于杆状的高岭石和石英的混合矿物,高岭石约占60~65%;星子土的高岭石含量约为67%,其余为水白云母和石英等;上店土主要为结晶较差的高岭石,并含有一些高铝矿物(非晶质水铝英石或胶体氢氧化铝);大同土为硬质粘土岩,高岭石含量为90%左右。

多水高岭石的结构与高岭石相似,只是晶层之间充填着多余的水分子。这种水叫作层间水,它的数量不定,位置也不是严格固定的。多水高岭石的分子式为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O(n=4~6)。由于层间水存在,其晶格在c轴方向厚度增大。它的晶层排列不如高岭石规则,沿a轴和b轴方向有些错开。层间水能抵消大部分氢键结合力,使晶层有一定的自由活动能力,且易吸附水化离子和有机物,故改善了可塑性。

多水高岭石的外形与高岭石有所不同,高岭石多呈鳞片状,而多水高岭石则由细微的管状或卷曲的片状晶体组成,也有呈棱柱状的。

地开石和珍珠陶土与高岭石的结构相近,主要差别在于单位晶胞内单斜角度及c边与b边的大小不同。高岭石的两层结构中各八面体的离子填充是一律的,而地开石每隔一层有一些变化。珍珠陶土各层相对结构偏移为 $\frac{1}{3}b$ ,同时旋转180°,c轴较前二矿物大两倍,因此比它们更能保证增强水在层间的渗透性,加大了吸附作用和膨胀性质。

高岭石类矿物结晶度的差异影响着其间一些理化性质,例如可塑性、收缩性、阳离子交换能力、铁和钛含量、高温莫来石化作用等,其表现为:

1. 结晶完好的高岭石,晶形完整,比表面积小;结晶差的高岭石,因晶形不规则、颗粒细小,比表面积则大。由颗粒细度造成比表面积的大小,可直接影响其可塑性。所以由结晶良好的高岭石组成的高岭土,其可塑性最差。

2. 结晶良好的高岭石由于一般不含层间水,其收缩率较小;而结晶差的多水高岭石,由于含层间水,其干燥的收缩率则大。

3. 结晶良好的高岭石,由于晶体较大,由“断键”而提供的阳离子交换能力很小,置换程度也很差(一般阳离子交换量只有2~5毫克当量/100克)。而结晶差的高岭石(b轴无序高岭石和多水高岭石),则由于晶粒小、表面积大,由“断键”产生的阳离子交换能力很大(可达30~40毫克当量/100克)。

4. 结晶良好的高岭石经高温煅烧一般仅发育成莫来石化针状体,而结晶差的高岭石则可获得较大的莫来石晶体。

此外尚有含 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 不同等现象,这些都是应在工艺上有所了解的。

高岭石类矿物由于结晶形态不同,它们的差热曲线和失重曲线也不尽相同。

我国一些地区常把高岭土称为瓷土。美国文献也常把高岭土称之为瓷土(China clay),即指Cornwall地区所产的原土经水簸后的产物,欧洲多数国家称之为水簸高岭土。按矿物的类型来说它们是有区别的。高岭土系指以高岭石为主要成分的粘土,而瓷土(或瓷石)的含义较广,其主要组成矿物是绢云母、水云母和石英,有时含有一些高岭石、长石、碳酸盐等矿物,两者是有严格的区别的。

木节土(Kibushi clay)的矿物成分是以高岭石为主,故也可作为高岭石类粘土。其富含有机质的褐碳、亚碳等杂质,以致外观呈黑色;也正由于有机质多,故具有相当强的可塑性和粘结性。

## (二) 瓷石(China stone)类

一般常把瓷石(或瓷土)归为高岭土类,其实二者是有区别的。瓷石是多种矿物的集合体构成的岩石,如上所述主要矿物为绢云母、水云母和石英,含有一定量的长石、高岭石和碳酸盐等。经偏光显微镜、X射线衍射和差热分析,大多反映了上述矿物成分;特别是在差热曲线上较复杂,是它们的综合反映。瓷石大多数是酸性浅成岩或超浅成火成岩经过热液蚀变作用的产物,如成霏细岩、细晶岩、石英斑岩、花岗岩等。

瓷石外观常为青白、灰白、黄白、淡绿等色,致密或易碎块状;有的呈玻璃光泽,有的呈土状光泽,断口常呈贝壳状,无明显解理;硬度在4~7之间,比重2.56~2.64。瓷石的可塑性常因其岩相结构不同而异。实验研究表明,组成瓷石的云母(绢云母或白云母)、石英等矿物愈细小,其可塑性愈强,反之愈弱,这是不同瓷石可塑性不同的根本原因。瓷石原料的干燥和烧成收缩率一般较小,烧后常呈不同程度的白色。

瓷石的化学成分,一般来说 $\text{SiO}_2$ 常大于70%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 常小于20%, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在1%左右, $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 约为3~8%;此外尚含有不同程度的 $\text{CaO}$ 和 $\text{MgO}$ ,一般常为1~3%。瓷石中如熔剂成分较多,则又可作釉用原料使用。

瓷石常与瓷土伴生,即表层为软质瓷土,深部则呈硬质瓷石。江西景德镇历来以瓷石为主要原料制瓷,安徽祁门瓷石和湖南醴陵的马颈坳瓷石(土)等都是很有名的。

就广义来说,瓷石可归纳为伊利石(Illite)类矿物,此类矿物包括绢云母、水白云母等,其晶体结构式为  $K_{12}(Al, Fe, Mg)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ 。这一类矿物是粘土生成过程的中间产物,多数为云母矿物水解后生成的,其成分和结构介于云母与高岭石、或云母与蒙脱石之间。其中水解之后的水化云母,化作粘土性质;绢云母系白云母的一个类型,但结晶细小,表面呈绢丝光泽,外观呈土状,具有粘土性质。

从组成上说,伊利石与高岭石比较,伊利石含碱离子较多,而含水较少;与白云母比较,伊利石含碱离子较少,而含水较多。例如典型的伊利石含 6.3% 的  $K_2O$  和 7.5% 的  $H_2O$ , 而白云母含 10~11.5% 的  $K_2O$  和 4.2% 的水,即伊利石的组成介于高岭石和白云母之间。

伊利石的差热曲线,在 100~200°C 有一个吸热谷,这是排出吸附水过程;550~650°C 出现吸热谷与放热峰连续反应,这被认为是伊利石的典型特征。

### (三) 蒙脱石(Motmorillonite)类

蒙脱石最早发现于法国蒙脱利龙地区,故此命名。这是又一种常见的粘土矿物,一般把这个名词用于除蛭石以外的具有膨胀晶格的一切粘土矿物,总称为蒙脱石类矿物(或微晶高岭石矿物)。

以蒙脱石为主要矿物的粘土叫做膨润土。不考虑晶格中的  $Al^{3+}$  和  $Si^{4+}$  被其它离子置换情况下,蒙脱石的理论化学通式为  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$  ( $n$  通常大于 2)。它的晶体构造式是  $Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4 \cdot nH_2O$ 。

蒙脱石的颗粒较小,一般小于 0.5 微米,结晶程度差。颜色为白色或淡黄色,比重 2.0~2.5。一轴晶正光性,  $N_g = 1.527 \sim 1.510$ ,  $N_p = 1.492 \sim 1.503$ 。它具有很强的吸水性,吸水后体积膨胀。膨润土是以蒙脱石为主要成分的细粒粘土,吸水后的体积可膨胀 10~30 倍。在水中呈悬浮和凝胶状,具有良好的结合性和阳离子交换特性。

蒙脱石类矿物之所以吸水性强,是因其具有三层结构的硅酸盐矿物。每个晶层两端都是硅氧四面体,中间夹着一个铝氧八面体层。晶层间氧层与氧层联系力小,故水或其它极性分子容易进入晶层中间,引起 c 轴方向膨胀。另一方面由于层间吸附了许多水化了的氧离子团,所以层间结合力极弱,易于解理碎裂,所以颗粒极细,相应地可塑性好,干燥强度高,故常用蒙脱石来提高制品成型时的可塑性和增强生坯强度,但用量过多将引起干燥收缩过大。由于蒙脱石中铝的含量较低,又吸附了其它氧离子,故烧结温度较低,烧后色泽较差。

蒙脱石矿物在我国分布很广,辽宁黑山膨润土、江苏祖堂山泥、浙江宁海粘土等,都是以蒙脱石为主要矿物的粘土。

### (四) 叶腊石(Pyrophyllite)类

叶腊石因其某些性质类似粘土,虽不属于粘土矿物,但常以粘土矿物叙述。它是含水的铝硅酸盐矿物,其晶体结构与蒙脱石相似,也具三层型结构,但层间不含水分子和可交换的阳离子。其实验式为  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$  或  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ 。化学组成理论值为  $Al_2O_3$  28.3%,  $SiO_2$  66.7%,  $H_2O$  5.0%。

蜡石是以叶腊石为主要成分的一种硬质粘土,它是微细矿物的集合体,富脂肪滑腻感,呈致密块状。比重 2.8 左右。耐火度 1710~1770°C。它在加热过程中,自 550°C 开始缓慢脱水,至 900°C 脱水量约达到 5%,趋于结束。其体积变化的特点是,在 750°C 之前产生缓慢的膨胀,自 750°C 附近起膨胀增大,至 900°C 结束,1100°C 又稍微上升。由于蜡石组成中的结晶水少,故在烧成时体积收缩小,线收缩也低,故适用于制造尺寸要求准确的产品。

蜡石在我国福建的寿山、浙江的青田和昌化等地均有出产。

#### (五) 水铝英石 (AlloPhane)

这是一类不常见的粘土矿物,往往少量包含在其它粘土中,以无定形态存在。它是一种表生矿物,由长石、霞石、白榴石分解而成,常与高岭石共生,见于风化壳和土壤中。

水铝英石的矿物实验式是  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 其中  $n = 1$  或  $n > 1$ 。它的铝、硅和水的含量不定,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  约为 23~41%,  $\text{SiO}_2$  约为 21~39%,  $\text{H}_2\text{O}$  约为 39~44%, 尚有一定量的  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和少量的  $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$  等。

由于水铝英石在粘土中呈无定形状态,故可以提高可塑性和结合性。

#### (六) 陶土和高铝粘土

陶土是由水云母、伊利石、高岭石、石英等组成的砂质至粉砂质粘土,成分较复杂,含铝量较低,但也有质优者。如江苏宜兴陶土就是富有特色的陶土,其中紫砂泥的矿物成分主要为伊利石和高岭石,伴生矿物有石英、白云母等,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量达 20% 左右,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  含量较高;白泥主要矿物为高岭石、伊利石,伴生矿物同紫泥,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 19% 左右,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  含量比紫砂泥低得多;此外尚有甲泥和嫩泥,组成矿物与上述大同小异,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较高,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  含量不等。紫砂泥和甲泥等具有中等可塑性和一定的结合能力,干燥和烧成收缩较小,烧结温度高,烧结范围较宽,并具有较好的泥浆性能。

高铝粘土是含有一定数量的一水铝石或三水铝石,主要由高岭石组成的硬质粘土,俗称焦宝石,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量较高,多数为 40~70%, 低于 30% 的少见。可用以制造焦宝石瓷和坩埚等。

### 三、粘土在日用陶瓷生产中的作用

#### (一) 可塑性

利用粘土的可塑性,使陶瓷坯体得以成型,配料中必须使用一定数量的粘土,这是陶瓷生产中塑性成型法的基础。

所谓可塑性,是指粘土与适量的水结合后所形成的泥团,在外力作用下产生变形但不开裂,当外力去掉后仍保持其形状不变的能力。

可塑性常以两种方式表示,即可塑性指标法和可塑性指数法(见 § 4-1 可塑性测定)。影响可塑性的因素有:固体物料的类型和含量、颗粒大小及分布状态、颗粒中离子的种类及分布、液相的类型、溶解盐类的种类和浓度、有机物的含量等。

#### (二) 结合性

粘土和非可塑性原料混练成型后,能保持相互结合而不散,这种结合性在生产中具有重要意义。由于这一性质,保持了坯体有一定的干燥强度,是坯体的干燥、修磨、施釉等一系列的工艺操作中能够得以进行的基础,也是配料中调节泥料性质的重要因素。

#### (三) 烧结性

当粘土被加热到一定温度时(一般超过  $1000^\circ\text{C}$ ),由于其中的易熔物的熔融而开始出现液相,此种液相填充在未熔颗粒之间的空隙中,靠其表面张力的拉结作用,使粘土的气孔率下降,密度增加,体积收缩,变得致密坚实。当气孔率下降到最低值、密度达到最大值时,这种状态称为烧结状态。粘土的烧结性,在陶瓷配方中是十分重要的。

另一方面,由于粘土中含有较高的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,在高温下生成莫来石晶体;



的时间;后种转化进行迅速,是在达到转化温度后晶格表里瞬间同时发生的,转化前后不发生特殊变化,因而较容易进行,体积变化也不大。晶型的转化势必引起一系列的物理化学变化,如体积、比重、强度等的改变。对于日用陶瓷生产来说,体积的变化影响甚大。现将石英晶型转化中伴随的体积变化值列于表 1-1。

表 1-1 石英晶型转化的体积变化值

晶 型 转 化	温 度 (°C)	体积膨胀 (%)
$\beta$ -石英 $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -石英	573	0.82
$\alpha$ -石英 $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -鳞石英	870	16.0
$\alpha$ -鳞石英 $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -方石英	1470	4.7
$\alpha$ -方石英 $\rightleftharpoons$ 熔融态石英	1713	0.1
$\alpha$ -鳞石英 $\rightleftharpoons$ $\beta$ -鳞石英	163	0.2
$\beta$ -鳞石英 $\rightleftharpoons$ $\gamma$ -鳞石英	117	0.2
$\alpha$ -方石英 $\rightleftharpoons$ $\beta$ -方石英	180~270	2.8

从表中可以看出,属迟缓转化的体积膨胀大,属迅速转化的体积膨胀小。但是,由于迟缓转化的速度慢,加上液相的缓冲作用,因而体积膨胀进行也缓慢,对陶瓷生产的危害作用并不大;而迅速转化的体积膨胀虽然小,但由于迅速,因而破坏性强,危害反而大。

实际转化还要复杂,由 $\alpha$ -石英转化成 $\alpha$ -方石英或 $\alpha$ -鳞石英时,都需要经过半安定方石英阶段,而在此过程中,石英颗粒会开裂。在日用陶瓷中,石英最终以熔融状态和半安定方石英形态存在。掌握这种情况,才能在生产中采取相应措施,使石英原料得以更好应用。

### 三、石英在陶瓷中的作用

1. 石英是非可塑性原料,当作瘠化剂时,能减低坯体的干燥收缩,缩短干燥时间,防止坯体变形。

2. 在陶瓷坯体中,石英起“骨架”作用。因其在高温下部分溶解于液相中,增加熔体的粘度,而未溶解的石英颗粒,则构成坯体的骨架。

3. 在煅烧时,石英的体积膨胀,可抵消坯体收缩的影响。

4. 在烧成温度高的制品中,石英能提高坯体的机械强度,增加坯体的半透明性。

5. 石英作为釉料使用,有利于使釉面形成半透明的玻璃体,提高白度等。

在长石质瓷坯中,石英用量一般为 25~35%,其与粘土在高温中生成的莫来石晶体,赋予了制品高的机械强度和化学稳定性,而石英对瓷坯的强度是有着实际影响的,实验研究表明:随着瓷坯中石英颗粒度及烧成温度的提高,瓷坯强度增高;但石英颗粒也不能太细(如小于 5  $\mu\text{m}$ ),否则与其周围的矿物形成低共熔物而使强度降低。瓷坯中石英(211)面间距 1.541  $\text{\AA}$  开始至 1.547  $\text{\AA}$ ,强度不断增加。石英面间距的大小,体现出瓷坯中预应力的程度,从而为配方及工艺提供了依据。

生产中最好将石英预先煅烧,这样使其性能稳定,经煅烧后也易于粉细。

## § 1-3 长石类原料

### 一、长石的主要种类

长石是地壳上分布广泛的造岩矿物。它呈架状硅酸盐结构,化学组成是碱金属与碱土

金属的铝硅酸盐,主要是钾、钠、钙和少量钡的铝硅酸盐。

根据架状硅酸盐的结构特点,长石主要有四种基本类型:

钾长石(Or)  $K[AlSi_3O_8]$  或  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

钠长石(Ab)  $Na[AlSi_3O_8]$  或  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

钙长石(An)  $Ca[Al_2Si_2O_8]$  或  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

钡长石(Cn)  $Ba[Al_2Si_2O_8]$  或  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

其中,前三种居多,后一种较少。这几种长石分子互相混溶有一定规律:钠长石与钙长石能以任何比例混溶,形成连续的类质同象系列,就是常见的斜长石;钠长石与钾长石在高温下形成连续固溶体,温度降低可混性则减弱,固溶体会分解,此种长石称为微斜长石;钾长石与钙长石在任何温度下几乎都不混溶;钾长石与钡长石则可形成不同比例的固溶体。

由于长石的互溶特性,故地壳中单一的长石少见,多数是几种长石的互溶物,按其化学成分和结晶化学特点,有两个重要亚族:钾钠长石亚族和斜长石亚族。

#### (一) 钾钠长石亚族

由钾长石和钠长石分子组成,是日用陶瓷的重要原料。钾长石分子理论成分是  $K_2O$  16.9%,  $Al_2O_3$  18.4%,  $SiO_2$  64.8%。自然界的钾长石都混有钠长石,常见的钾钠长石又有:

1. 透长石 其成分中含钠长石可达 50%,单斜晶系,产于喷出岩中。
2. 正长石 其成分中含钠长石可达 30%,单斜晶系,产于侵入岩和变质岩中。
3. 微斜长石 其成分中含钠长石可达 20%,三斜晶系,多产于伟晶岩和变质岩中。

由于微斜长石含钠量最低,故熔点也比其它长石低(1200°C 左右),而且熔体粘度大,熔化缓慢,熔融范围较宽,所以有利于坯体在高温下不易变形。

#### (二) 斜长石亚族

由钠长石和钙长石分子组成,二者可以任意比例组成连续的类质同象系列,其化学组成可写成:  $(100-n)Na[AlSi_3O_8] + nCa[AlSi_3O_8]$ 。含钠长石在 90% 以上的,称为钠长石;含钠长石不足 10% 的,称为钙长石。而在这中间不同比例的混溶物,则统称为斜长石。

斜长石中以钠长石的熔点最低(约 1120°C);所以常用作日用陶瓷的釉用原料。

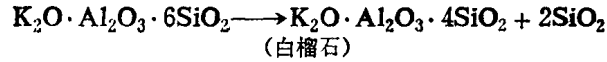
长石常呈肉红色、粉红色、灰白色、淡黄色等,比重 2.5~2.6,硬度 6~6.5,断口呈玻璃光泽,解理清楚。

生产中一般所所谓的钾长石,实际上是含有钾为主的钾钠长石;而所所谓的钠长石,实际上是含钠为主的钾钠长石。一般含钙的斜长石在日用陶瓷生产中较少用。

不同长石的工艺性能有所不同,对于长石的鉴定可以通过分析去确定之。

## 二、长石的熔融特性

纯钾长石在 1150°C 左右开始熔融分解,至 1530°C 全部变成液相,其熔融范围很宽;在高温下的熔液粘度也较大,而且随着温度提高,其粘度缓慢降低。钠长石的熔化温度约为 1100~1200°C,由于熔化时没有新的晶相产生,形成的液相粘度较低,这样也就容易引起产品的变形。事实上长石的熔点难以一定,这一方面因它是几种不同长石的互溶物,另一方面又含有一些石英、云母等杂质,加之粉碎细度、升温速度、气氛性质的不同而有异。生产中要求使用钾长石,因其在熔融分解时生成白榴石与  $SiO_2$  熔体,成为玻璃态粘稠物,其反应式为:



熔融物稍带透明的乳白色,因含  $\text{K}_2\text{O}$  高,所以高温粘度大。熔融后体积增加,膨胀约为 7~8.65%。

### 三、长石在陶瓷中的作用

长石原料是陶瓷坯料的熔剂,同时又是釉料的主要成分。

1. 长石在熔融( $<1300^\circ\text{C}$ )后,形成粘稠的玻璃体,在高温下溶解部分高岭土分解物和石英颗粒,促使成瓷反应进行,降低烧成温度,节约燃料消耗。

2. 由于熔融后的长石玻璃态物质溶解部分粘土和石英,促进了莫来石晶体的发育生长,赋予了坯体的机械强度和化学稳定性。

3. 高温下的长石熔体具有的粘度,起了高温热塑作用和胶结作用,防止了高温变形。冷却后的长石熔体,构成了瓷的玻璃基质,增加了透明度,提高了釉面光泽和使用性能,故长石为一种良好的釉用原料。

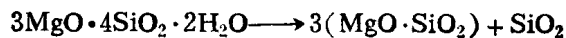
4. 长石作为瘠性原料,在生坯中还可以缩短坯体干燥时间,减小坯体的干燥收缩和变形等。

## § 1-4 其它原料

### 一、滑石(Tale)

滑石是天然的含水硅酸镁矿物,其结晶构造式为  $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , 化学通式是  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。其理论化学组成为:  $\text{MgO} 31.89\%$ ,  $\text{SiO}_2 63.52\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} 4.75\%$ 。成分中常含有铁、铝、锰、钙等杂质。滑石属单斜晶系。空间群  $C2/c$ ,  $a_0 = 5.28 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 9.15 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 18.7 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100^\circ 15'$ 。

滑石在加热时,当温度升至  $900^\circ\text{C}$  便开始有一个大的吸热谷,失去结晶水,重量显著减轻,最后生成斜顽辉石( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ):



滑石在加热中先形成原顽辉石,冷至  $700^\circ\text{C}$  时转变为斜顽辉石。原顽辉转变为斜顽辉石的过程是缓慢的,在转变过程中伴有较大的体积变化,这是滑石瓷存放开裂的主要原因所在。生产中为使滑石的性能稳定,特别是配釉中加入的滑石,常经过高温( $1250 \sim 1350^\circ\text{C}$ )煅烧,以破坏其鳞片状结构,以利改善性能。

滑石属单斜晶系。通常有两种形态,一为粗鳞片状,另一为细鳞片致密块状(称为块滑石)。纯净的滑石为白色,含杂质时为浅绿、浅红、浅褐色等,具珍珠光泽,硬度为 1,比重 2.6~2.8。片状解理完全,解理薄片有挠性,特具滑腻感。对精陶制品可降低釉的后期龟裂。

在日用陶瓷坯体中加入少量滑石,可降低烧成温度,在较低的温度下形成液相,加速莫来石晶体的生成;同时扩大烧结范围,提高白度、透明度、机械强度和热稳定性。釉料中加入滑石可改善釉层的弹性、热稳定性,增宽熔融范围。对精陶制品可降低釉的后期龟裂。

滑石尚有一种良好性能,即试验表明当温度上升到  $1250^\circ\text{C}$ ,滑石仍不吸附碳,即使温度上升到  $1250^\circ\text{C}$ ,滑石上碳素的沉积也极少,滑石釉层气泡亦少,受气氛影响很小,故不吸烟或发黄。

滑石近年来用于制滑石质瓷,其色泽柔和,独具风格。



日用陶瓷原料以片状滑石使用最广。

## 二、蛇纹石(Serpentine)

蛇纹石是一种具有两层结构的含水层状硅酸盐矿物,其化学组成与滑石相似,结晶构造式为  $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ , 化学通式是  $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , 常含  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$  等杂质。

蛇纹石属单斜晶系,晶体发育不完全,呈细微的鳞片状和纤维状集合体,有的呈致密块状,有时夹杂极薄的石棉细脉。一般较柔软,外观呈暗绿、浅黄、淡棕等色,具玻璃或脂肪光泽,硬度 2.5~3,比重 2.6 左右。河北邯郸等地,将蛇纹石经过处理,生产出蛇纹石瓷,另外,它还可以在配料中代替滑石使用。

## 三、碳酸盐矿物

### (一) 方解石(Calcite)

方解石是一种最常见的碳酸盐矿物,主要成分为  $CaCO_3$ , 理论组成百分比  $CaO 56\%$ ,  $CO_2 44\%$ , 混有镁、铁、锰、硅等。晶体呈菱面体,解理清晰,有时呈粒状或板状。纯净的方解石无色透明,含杂质时常出现灰、黄、褐等色;具玻璃光泽,性脆,硬度为 3,比重 2.6~2.8;遇稀冷 HCl 剧烈起泡,放出  $CO_2$ ;分解温度  $900^\circ C$  以上。

方解石起助熔作用,降低烧成温度,缩短烧成时间,提高瓷器的透光度,并使坯釉结合牢固。但在釉料中配用不当,则易出现乳浊(析晶)现象,单独使用还易在煤和油窑中“吸烟”。

### (二) 白云石(Dolomite)

白云石的化学式是  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ , 理论组成百分比为,  $CaO 30.4\%$ ,  $MgO 20.9\%$ ,  $CO_2 47.7\%$ , 常含有铁、锰等杂质。其单晶为菱面体,集合体为粒状、块状;一般为灰白色,有时为淡黄、褐、淡绿等色;具玻璃光泽,硬度 3.5~4,比重 2.8~2.9,性脆,一组解理完全;遇冷 HCl 不起泡。分解温度  $730 \sim 830^\circ C$ 。

白云石可降低烧成温度,促进陶瓷中石英的转化和莫来石的生成,扩大烧成范围和提高釉面热稳定性等。用以代替方解石,烧成温度和热稳定性及防止“吸烟”现象均较好。

### (三) 菱镁矿(Magnesite)

菱镁矿的化学式是  $MgCO_3$ , 其理论百分组成为,  $MgO 47.8\%$ ,  $CO_2 52.2\%$ , 常含铁、钙、锰等杂质;其单晶为菱面体,集合体为粒状或块状;颜色由白到灰,黄或肉红;具玻璃光泽,比重 2.9~3.1,硬度 4~4.5,性脆,遇稀冷 HCl 不起泡。

菱镁矿可代替部分长石使用,降低坯料烧成温度,在釉料中的作用和滑石相似。

## 四、霞石正长岩(Nepheline)

霞石正长岩是由霞石和钠长石、钾长石、纹长石、云母以及少量的其它矿物组成,其中以长石为主。这是一种碱性岩石,其特点是其中  $SiO_2$  含量少而碱性成分多。它的外观为浅绿或淡褐色,具珍珠光泽。其中霞石常以不规则的颗粒状或晶体存在于岩石之中。

霞石正长岩能在  $1060^\circ C$  烧结,  $1150 \sim 1200^\circ C$  熔融,是一种很强的熔剂,可以代替部分长石在陶瓷中使用。能扩大烧成温度范围,提高机械强度,减少变形缺陷,但烧成范围窄。

## 五、伟晶花岗岩(Giant granite)

这是一种颗粒很粗的岩石,其矿物成分主要是石英及正长石、斜长石以及少量的白云母