

搪瓷基础教程

(试用教材)

下 册

苟文彬 编著



搪瓷职工大学

一九八三年

四、瓷釉的设计与制备原理 (1)

第二十七章 瓷釉成份的确定 (1)

- 第一节 用拟订调整法确定化学成份 (1)
- 第二节 用经验计算调整法确定化学成份 (2)
- 第三节 用线性计算法求化学成份 (3)
- 第四节 用配方模型计算法求化学成份 (9)

第二十八章 瓷釉的种类及配方 (19)

- 第一节 普通钢板与铸铁底釉及配方 (19)
- 第二节 普通钢板与铸铁面釉 (55)
- 第三节 耐酸釉及配方 (77)
- 第四节 耐碱釉与耐酸耐碱釉及配方 (95)
- 第五节 日用和工业低温底釉与面釉及配方 (101)
- 第六节 耐热釉与高温釉及配方 (147)
- 第七节 发光釉及配方 (155)
- 第八节 日用和工业低硼釉及配方 (161)
- 第九节 日用和工业钢板无硼釉及配方 (172)
- 第十节 铸铁低硼与无硼釉及配方 (187)
- 第十一节 钛釉与低硼和无硼钛釉及配方 (194)
- 第十二节 锆釉及配方 (207)
- 第十三节 铈釉及配方 (212)
- 第十四节 氟釉及配方 (216)
- 第十五节 高温高压耐酸釉及配方 (220)
- 第十六节 微晶釉及其配方 (224)
- 第十七节 电阻釉及配方 (229)
- 第十八节 电导、半导体与抗静电性釉及配方 (239)
- 第十九节 耐磨与增强釉及配方 (249)
- 第二十节 不锈钢、钛钢与镁钢釉及配方 (256)
- 第二十一节 无氟底釉与面釉及配方 (269)
- 第二十二节 自洁釉及配方 (293)
- 第二十三节 两喷一烧釉及配方 (297)
- 第二十四节 透明釉与印刷电路板釉及配方 (301)
- 第二十五节 白色素与高乳浊釉及配方 (308)

第二十六节	水泥板釉及配方	(314)
第二十七节	一次涂搪釉及配方	(317)
第二十八节	远红外线釉及配方	(322)
第二十九节	有色金属釉及配方	(329)
第三十节	光亮面釉及配方	(348)
第三十一节	防辐射釉及配方	(353)
第三十二节	太阳能釉与黑板釉及配方	(357)
第二十九章	配方粉料混合的物理化学过程	(363)
第一节	干法配料与粒化	(363)
第二节	液态拌料及其物理化学过程	(364)
第三十章	瓷釉熔制的物理化学过程	(368)
第一节	新式熔炉与电熔法	(368)
第二节	瓷釉熔制过程中的五个阶段	(371)
第三节	第一熔制阶段	(373)
第四节	第二熔制阶段	(376)
第五节	第三熔制阶段	(378)
第六节	第四熔制阶段	(380)
第七节	第五熔制阶段	(382)
第三十一章	制备釉粉与釉浆的物理化学过程	(385)
第一节	熔体冷却与淬裂过程对瓷釉质量的影响	(385)
第二节	研磨过程中的物理化学反应	(386)
第三节	釉浆储存中的物理化学现象	(391)
第四节	釉浆的停留性能	(393)
第四篇	色素和色釉	(396)
第三十二章	色釉着色的基本理论	(396)
第一节	不同光的波长与颜色的关系	(396)
第二节	瓷釉的离子着色	(400)
第三节	瓷釉的胶体着色	(404)
第四节	瓷釉的色素着色	(404)

第三十三章 红色素(409)

- 第一节 红色素的种类.....(409)
- 第二节 硫硒化镉红色素配方及制取工艺.....(411)
- 第三节 金红与金桃红色素配方及制取工艺.....(412)
- 第四节 铜红与铁红色素配方及制取工艺.....(414)
- 第五节 铬红、铬桃红、铬粉红色素配方及制取工艺.....(416)

第三十四章 黄色素与褐色素.....(420)

- 第一节 黄色素与褐色素的种类.....(420)
- 第二节 镉黄与锑黄色素配方及制取工艺.....(421)
- 第三节 钒锡黄与钒钼黄色素配方及制取工艺.....(424)
- 第四节 锑黄、铬黄与银黄色素配方及制取工艺.....(425)
- 第五节 锆锗铈黄色素配方及制取工艺.....(427)
- 第六节 尖晶石型褐色素配方及制取工艺.....(429)

第三十五章 蓝色素(431)

- 第一节 蓝色素的种类.....(431)
- 第二节 蓝色素配方及制取工艺.....(432)
- 第三节 浅蓝与天蓝色素配方及制取工艺.....(435)
- 第四节 孔雀蓝与紫罗蓝色素配方及制取工艺.....(437)
- 第五节 海碧蓝与蓝花色素配方及制取工艺.....(438)

第三十六章 绿色素(440)

- 第一节 绿色素的种类.....(440)
- 第二节 铬绿与钙铬绿色素配方及制取工艺.....(442)
- 第三节 鲜青绿与青绿色素配方及制取工艺.....(444)
- 第四节 褐绿、暗绿、浅绿色素配方及制取工艺.....(446)
- 第五节 黄绿与茶绿色素配方及制取工艺.....(448)
- 第六节 铜茶绿、湖绿和油绿色素配方及制取工艺.....(450)

第三十七章 紫色与黑色素(452)

- 第一节 紫色与黑色素的种类.....(452)
- 第二节 紫色素配方及制取工艺.....(453)
- 第三节 铋黑色素配方及制取工艺.....(454)
- 第四节 普通黑色素配方及制取工艺.....(456)

第三十八章 描绘彩液(458)

- 第一节 描绘彩液的用途与种类.....(458)
- 第二节 单一彩液——金水的制备.....(458)
- 第三节 制取混合彩液的原料.....(461)
- 第四节 各种混合彩液的配方及制取工艺.....(462)

第三十九章 基釉及彩色瓷釉.....(463)

- 第一节 钢板与有色金属搪瓷基釉及配方.....(463)
- 第二节 钢板彩色釉及配方.....(469)
- 第三节 铸铁基釉与彩色釉配方.....(472)
- 第四节 钛彩釉及配方.....(477)
- 第五节 有色金属彩釉及配方.....(483)

第五篇 涂烧与制品缺陷.....(488)

第四十章 瓷釉与金属的密着理论.....(488)

- 第一节 密着理论研究简史.....(488)
- 第二节 密着理论的分类.....(495)
- 第三节 密着氧化物改变瓷釉性质导致密着理论.....(496)
- 第四节 机械密着理论.....(498)
- 第五节 形成枝晶铁密着理论.....(499)
- 第六节 氧化铁中间层密着理论.....(501)
- 第七节 电化学密着理论.....(503)
- 第八节 钴还原密着理论.....(506)
- 第九节 氧桥密着理论.....(509)
- 第十节 中间离(或粒)子薄层密着理论.....(511)
- 第十一节 离子极化密着理论.....(512)
- 第十二节 界面氧化还原反应密着理论.....(513)
- 第十三节 化学键密着理论.....(519)
- 第十四节 密着机理概论.....(521)

第四十一章 制品的涂烧(530)

- 第一节 涂搪.....(530)
- 第二节 底釉和面釉的作用及其烧成.....(532)
- 第三节 烧成对质量的影响.....(534)

第 四 节	炉内气氛和瓷层内气体对质量的影响	(537)
第 五 节	主要烧成阶段	(539)

第四十二章 瓷层的强化与生物搪瓷 (544)

第 一 节	微晶化处理	(544)
第 二 节	增强处理	(550)
第 三 节	生物搪瓷	(552)

第四十三章 搪瓷制品的缺陷 (553)

第 一 节	非鱼鳞脱瓷	(553)
第 二 节	鱼鳞脱瓷	(558)
第 三 节	瓷层裂纹	(564)
第 四 节	釉流	(568)
第 五 节	爆点	(570)
第 六 节	制品变形	(571)

附 录 (577)

(一) 原料性质 (577)

(二) 离子半径 (582)

(三) 元素周期表 (583)

(四) 下册各章重点、例题和习题 (584)

(五) 下册参考文献 (599)

四、瓷釉的设计与制备原理

我们曾对瓷釉的结构、形成理论及瓷釉的性质进行了较深入的讨论。本部份侧重讨论确定瓷釉化学成份的方法及其制备的机理。至于工艺部份，读者可以参阅有关工艺学方面的书籍。

第二十七章 瓷釉成份的确定

瓷釉是由“原料配方”通过一系列加工而制得的；而“原料配方”又是根据瓷釉的化学成份换算或直接试验而成。瓷釉的化学成份，则可通过以下方法来确定：

1. 拟定调整法

根据生产要求（主要凭经验）直接拟出一组原料配方进行试验、修改，再试验、再修改，直至达到要求为止，然后将原料配方换算为化学成份。这种方法，叫做“拟定调整实验法”。目前有一部份工厂仍采用这种方法。

2. 经验计算调整法

技术人员根据生产需要，按已有的技术资料和经验，先拟出一组配方的化学成份，再用已知的经验系数，如热膨胀系数、弹性系数、密度等进行相应的近似计算。如果计算值与原要求值不符，就对某些成份加以调整修改，直到与原要求的性质相近似为止。最后，换算为原料配方再进行试验。我国许多工厂正在使用这种方法。

3. 线性计算法

科技人员根据生产和科研需要，预先提出一些瓷釉的性质和要求，通过数学方法计算出配方的各化学成份的量，然后按化学成份换算为瓷釉配方。

4. 配方模型计算法

这种方法的特点，是推导若干配方模型而不仅是一个配方成份。每个模型代表一个类型的若干配方的化学组成，可供搪瓷工作者选用，而且可用电子计算机运算。它具有能达到设计要求、效率高的特点，被认为是搪瓷科学设计理论方面带有突破性的尝试。

第一节 用拟定调整法确定化学成份

搪瓷工作者根据搪瓷科学的已有成就和丰富的实践经验，能够拟定出各种不同性质与用途的原料配方。这种方法事实上已成了搪瓷工业的传统方法。根据初步考证（如以近代搪瓷技术而言），至少可以追溯到十九世纪的中叶。一百多年来，搪瓷工作者正是应用这种方法，研制了不少瓷釉配方，推动了搪瓷工业不断发展。该法确定配方的程序如下：

1. 明确瓷釉类型。例如，是底釉还是面釉；是普通面釉或是工业面釉等；
2. 计划采用的组成系统。例如，是硅酸盐系统或是硼硅酸盐系统；是磷酸盐系统或是硼酸盐系统等；
3. 根据1、2条要求，确定组成瓷釉之各剂。例如，如果要求是硼硅酸盐系统的钢板底釉，就要引用基体剂、助熔剂、密着剂、氧化剂、辅助剂等中的一些原料；

4. 对已确定的各剂原料,按要求初步拟定数值;
5. 将拟出的原料配方制成釉浆,经涂烧后进行检验。如果达到要求就算合格,否则再行调整试验,直至满足要求为止;
6. 将已满足要求的原料配方换算成化学成份。例如,要求提供一个具有如下条件的原料配方:

- (1) 对无机酸具有化学稳定性;
- (2) 半乳浊白色釉;
- (3) 熔体粘度小、流动性强、瓷面细腻。

根据要求,按上述顺序确定所要求的瓷釉原料配方:

① 由于只要求抗击强无机酸,不要求对氢氟酸或氟化物具有稳定性,因而可以采用硼硅酸盐系统;

② 由于要求是高度耐酸半乳浊白釉,因而只用富含基体剂、助熔剂、氧化剂、乳浊剂、辅助剂的有关原料:

基体剂——石英砂、硼砂

助熔剂——纯碱、硼砂、硝酸钠、硅氟化钠

氧化剂——硝酸钠

乳浊剂——氧化钛、硅氟化钠

辅助剂——碳酸钙

③ 按已确定的各剂原料,根据有关理论和经验拟出原料配方:

石 英	50.0	氧 化 钛	12.3
硼 砂	21.4	碳 酸 钙	3.2
硝酸钠	6.8	硅氟化钠	2.0
纯 碱	6.3		

④ 将上述原料配方制成釉浆,涂烧于钢板底釉上;用20%的HCl溶液煮沸四小时,其失重量为 $<0.1\text{mg}/\text{cm}^2$,表面呈半乳浊状而且光滑细腻,从而证明拟定的配方基本达到所要求之目的;

⑤ 将上述原料配方换算为化学成份(其方法见“下册各章重点、例题和习题”部份第96例23):

Na_2O	11.8	SiO_2	60.0	Na_2SiF_6	2.0
B_2O_3	9.5	CaO	2.0	TiO_2	14.7

实践证明,用拟定调整法直接确定瓷釉原料配方,再由原料配方换算为化学成份的方法,是能满足生产要求的。但从事这项工作的科技人员应具有较高的理论水平和较丰富的实践经验。否则,欲达到设计要求是比较困难的。一般而言,科技人员的水平越高,拟定出的瓷釉化学成份可靠性越大,反复试验调整的次数就越少。

第二节 用经验计算调整法确定化学成份

据现有文献考证,温克尔曼、肖特、魏尔、什都柯尔特、阿品以及我国科技人员,很早就开始了对拟定出的瓷釉成份进行某些性质的近似计算。在计算过程中不断修改并调整其原始数值,使之达到设计要求。这种方法,经过初步计算,如与原要求不符,可以立即调整修

改,因而可以节省反复试验的时间。此法一度风行于国际搪瓷学界,并推动了对计算用的各氧化物系数和公式的研究工作。

但是,按氧化物系数调整瓷釉性质是比较困难的,往往顾此失彼,不易达到目的。例如,要求能得到一个体积膨胀系数为 290×10^{-7} 、熔度系数值为0.8、氧化物总重为100的极为简单的化学组成(事实上不止三个要求),技术人员就根据理论知识、实践经验,并参考技术资料,先拟出下列化学成份:

SiO ₂	48	Na ₂ O	15	B ₂ O ₃	17
Al ₂ O ₃	3	K ₂ O	2	Sb ₂ O ₃	7
Na ₂ SiF ₆	8				

将这组成份用温克尔曼的加和公式和相应的系数算得的结果是:体积膨胀系数为 287×10^{-7} ,比原要求差 3×10^{-7} ;熔度系数为0.7,比原要求差0.1;只有氧化物总量为100(这是最容易达到的)。显然,主要指标没有满足要求。为此应进行修改:将 a_{SiO_2} 为 0.8×10^{-7} 的SiO₂减去一个份量,变为47%;把 $a_{\text{Sb}_2\text{O}_3}$ 为 3.6×10^{-7} 的Sb₂O₃增加一个份量,其百分比值增至8%,其余不变。经计算其结果是:瓷釉的体积膨胀系数上升到 289.8×10^{-7} ,与原要求(290×10^{-7})基本相符,可是熔度系数值却因此扩大了与原要求(0.8)的差距。于是再进行调整、修改、验算,若干次重复这些步骤。最后,是能够达到所要求的目的的。

我国不少搪瓷工厂乐于采用这种方法来研制与选择新型搪瓷配方,而且已取得了很大成就。特别是近年来,许多搪瓷科技工作者还将正交法、优选法推广到这一瓷釉设计方法中来,从而大大节省了调整时间,提高了质量。但是,应用这种方法来确定瓷釉的化学成份,还有不足之处。因为,在进行调整、计算的过程中,必然要耗费很多时间。而且,没有具备一定理论水平和实践经验的人是不易办到的。

第三节 用线性计算法求化学成份

苏联玻璃专家М.А.马特维也夫(Матвеев)和Е.Н.弗伦凯尼(Френкель)^[431]等人,早在70年代初期,就应用解线性方程组求玻璃配方化学成份的方法,而且用电子计算机进行计算并取得了成功。著者也提出过类似的设想来设计搪瓷配方^[432]。

搪瓷工作者可以用以下几种方法近似地计算出瓷釉的化学成份^[433]:

一、拟定——解求法

预先提出所求瓷釉的一些性质,并根据经验决定采用相应的化合物,同时留下几个对所要求的性能起关键作用的氧化物的量,用数学方法求得。其余各组份的量按有关理论和经验予以确定。这样就形成了拟定与解求相结合的方法。此方法可适用于重量百分比和分子百分比。下面举例说明。

要求设计一个主要性质含有小数的、不易用调整法求得的硼硅酸盐瓷釉配方成份。具体要求如下:

- (1) 氧化物总量 (S) —— 100
- (2) 膨胀系数 (a_{R}) —— 230.55×10^{-7}
- (3) 弹性模数 (E) —— 6440.5 kg/mm^2
- (4) 以TiO₂作主要乳浊剂的白色面釉

根据要求,拟用各剂之化合物为:

基体剂—— SiO_2 、 B_2O_3

助熔剂—— Na_2O 、 B_2O_3 、 Na_2SiF_6

乳浊剂—— TiO_2 、 Na_2SiF_6

辅助剂—— Al_2O_3 、 MgO

设少数关键的未知成份的量 (的代号) 为 x_n , 并初步确定大多数成份的量:

SiO_2 — x_1	K_2O —2.5
B_2O_3 — x_2	TiO_2 —17.5
Na_2O — x_3	Na_2SiF_6 —5.0
	Al_2O_3 —3.5
	MgO —1.5

把上列数据用上册的公式 (1) 和相应的膨胀系数和弹性模数列线性方程组 (A):

(A)
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{氧化物总数 } 100 = x_1 + x_2 + x_3 + 2.5 + 17.5 + 5 + 3.5 + 1.5 \\ \text{膨胀系数 } 230.55 = 0.8x_1 + 0.1x_2 + 10x_3 + 8.5 \times 2.5 + 1.3 \times 17.5 + 5 \times 5 \\ \quad \quad \quad + 5 \times 3.5 + 0.1 \times 1.5 \\ \text{弹性模数 } 6440.5 = 60x_1 + 30x_2 + 85x_3 + 75 \times 2.5 + 64 \times 17.5 + 69 \times 5 + 94 \times 3.5 \\ \quad \quad \quad + 96 \times 1.5 \end{array} \right.$$

整理 (A) 得到 (B):

$$(B) \quad \begin{cases} 70 = x_1 + x_2 + x_3 \\ 143.9 = 0.8x_1 + 0.1x_2 + 10x_3 \\ 4315 = 60x_1 + 30x_2 + 85x_3 \end{cases}$$

方程组 (B) 可用加减消元法、高斯消去法、叠代法、行例式等法解得。如用行例式求解, 其公式如下:

$$x_n = \frac{|x_i|}{\Lambda} \quad (i=1, \dots, n) \quad (113)$$

按行例式的算法要求, 把 (B) 变为 (C)。式中: 横者为行, 纵者为列。

	C_n 列	x_1 列	x_2 列	x_3 列	
	70	= 1	1	1	…… 一行
(C)	143.9	= 0.8	0.1	10	…… 二行
	4315	= 60	30	85	…… 三行

按行列式求解次序先求分母 Δ :

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0.8 & 0.1 & 10 \\ 60 & 30 & 85 \end{vmatrix}$$

用沙路法则解 Δ 后, $\Delta = 258.5$

分母 Δ 求得以后,就依次求分子 $|x_{1-3}|$,其分子的求法是:利用 C_n 列代替分母中的 x_n 列作分子。为此,我们就先求 x_1 ,根据定义用 C_n 列代替 x_1 列,其求解方法如下:

$$x_1 = \frac{|x_1|}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} 70 & 1 & 1 \\ 143.9 & 0.1 & 10 \\ 4315 & 30 & 85 \end{vmatrix}}{\Delta}$$

用沙路法则解后得:

$$x_1 = \frac{14399}{258.5} = 55.7$$

再求 x_2 , 其方法与上同, 用 C_2 列代替 x_2 列作分子, 其求解方法如下:

$$x_2 = \frac{|x_2|}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 70 & 1 \\ 0.8 & 143.9 & 10 \\ 60 & 4315 & 85 \end{vmatrix}}{\Delta}$$

用沙路法则解后得:

$$x_2 = \frac{1139.5}{258.5} = 4.4$$

最后求 x_3 , 可用上述方法, 也可用下式:

$$x_3 = S - (x_1 + x_2)$$

其中 S ——所要求的氧化物总数 $100 - 30 = 70$

x_1 ——55.7

x_2 ——4.4

代入上式, $x_3 = 9.9$

至此, 未知数全部求出, 瓷釉的化学成份最后确定为:

SiO_2 —— x_1 ——55.7	TiO_2 —— 17.5
B_2O_3 —— x_2 ——4.4	Na_2SiF_6 —— 5.0
Na_2O —— x_3 ——9.9	Al_2O_3 —— 3.5
K_2O —— 2.5	MgO —— 1.5

将上列瓷釉的化学成份, 代入原方程检查, 其结果列入表128。有关“已知化学组成换算为原料配方”的方法, 可见下册“重点、例题、习题”的97部份, 例24。

表 128

计 算 结 果 与 原 要 求 的 比 较

要 求 内 容	原 要 求 数	计 算 后 的 结 果	与 原 要 求 比 较
化学成份之总量(S)	100	100	相 等
体积膨胀系数($\alpha_{\text{体}}$)	230.55×10^{-7}	230.65	相 近
弹性模量(E)	6440.5kg/mm ²	6441.0	相 近

以上举的仅是解求三个未知数的例子, 其实, 解求四个以上未知数也相似, 而且计算方法很多。如果用行列式法解求四个以上未知数, 可以用代数余子式法, 将多个元素逐步化减为三个元素, 再用沙路法则即可求解。关于具体计算方法, 读者可以参考有关线性数学专著

[434, 435, 438]。

二、解 求 法

这种方法是在“拟定——解求法”之后发展起来的。可以用重量百分数, 也可用分子百分数为计算的依据, 不过两者所用的系数不同。

解求法的特点是：配方的各化学成份完全用数学方法求得。也就是说，把所要求瓷釉的各种性质以及为达到性质要求所必需的各氧化物用未知数 (x_i) 代替，加上相应的因数列为线性方程组。解方程后，瓷釉的化学成份就确定了。这里必须指出，是指计算瓷釉的成份，不是计算瓷层的成份。因此，所用公式和要求的性质数据只能是针对瓷釉的。其主要程序如下：

- (1) 明确设计要求；(2) 选用相应的瓷釉系统；
- (3) 拟用各剂之组份；(4) 用 x_{1-n} 代替各氧化物；
- (5) 列出方程；(6) 解方程与化学成份确立；
- (7) 检验。

现举例如下：

1. 要求设计一个用于薄钢板(0.35~0.5mm)的耐无机酸的无毒白色瓷釉配方之化学成份。其主要性质控制在如下范围之内：

- (1) 氧化物总量 (S) ——100
- (2) 体膨胀系数 ($\alpha_{\text{体}}$) —— $260 \sim 270 \times 10^{-7}$
- (3) 弹性模数 (E) ——6400~6500公斤/mm²
- (4) 耐酸系数 ($S_{\text{工}}$) ——80~86 (20% HCl 煮沸四小时失重量 0.04~0.1mg/cm²)
- (5) 表面张力 (σ) ——290~300达因/cm
- (6) 维氏硬度 (h) ——1550~1650公斤/mm² (即莫氏硬度 6.0~6.3级)
- (7) 抗张强度 (Z) ——7.0~7.5公斤/mm²

为了检验近似计算法的准确性，我们可以在上述要求范围内，有意确定出一组带小数的、用调整法或人工解求法不易获得的瓷釉性质的数值。

其具体要求为：

- | | |
|------------------------------------|---|
| (1) S ——100； | (2) $\alpha_{\text{体}}$ —— 263.2×10^{-7} ； |
| (3) E ——6416.5kg/mm ² ； | (4) $S_{\text{工}}$ ——85.455 (即失重 0.05~0.09 mg/cm ²) |
| (5) σ ——293.85达因/厘米； | (6) h ——1624.5kg/mm ² ； |
| (7) Z ——7.3345kg/mm ² 。 | |

2. 根据要求，可以用硅硼酸盐系统。

3. 拟用各剂之组份为：

基体剂 —— SiO_2 、 B_2O_3

助熔剂 —— Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3

乳浊剂 —— TiO_2 、 Na_2SiF_6

辅助剂 —— Al_2O_3

氧化剂 —— 在换算为原料配方时，采用组份内所需的供氧原料硝酸钠或硝酸钾

4. 确定各化合物的代号：

- | | |
|------------------------------------|----------------------------------|
| SiO_2 —— x_1 | Na_2O —— x_5 |
| TiO_2 —— x_2 | K_2O —— x_6 |
| Na_2SiF_6 —— x_3 | Al_2O_3 —— x_7 |
| B_2O_3 —— x_4 | |

5. 列方程。采用表129中的数据列方程组，运算后得到“薄板耐酸无毒钛白糖瓷”配方，其化学成份为：

SiO_2 —— $x_1 = 42.74016912$ (%)

 Na_2O —— $x_5 = 8.9172324$ (%)

 TiO_2 —— $x_2 = 21.41533066$ (%)

 K_2O —— $x_6 = 1.504964708$ (%)

 Na_2SiF_6 —— $x_3 = 16.35517838$ (%)

 Al_2O_3 —— $x_7 = 3.41064552$ (%)

 B_2O_3 —— $x_4 = 5.926960126$ (%)

假如我们将所算得的配方 ($x_1 \sim x_7$) 取其小数点后四位, 代入原方程组, 可以得出计算误差来, 见表130。

表 129

部份化合物的部份性质系数

化合物	场强	热膨胀	弹性	抗压	抗张	表张	维氏硬度	耐酸	光泽
SiO_2	0.23902	0.8	60	1.23	0.09	3.4	22.8	1.1	0.9
B_2O_3	0.75	0.1	$\leq 15\%$ (30) $\geq 15.1\%$ (47)	$\leq 15\%$ (0.9) $\geq 15.1\%$ (0.7)	0.065	0.8	5.2	$\leq 1\%$ (0.01) 1.1~4.5% (0.09) $\geq 4.6\%$ (-0.2)	$\leq 5.9\%$ (1.4) 6~10.9% (1.606) 11~14% (2.2) 14~16.5% (2.3) $\geq 16.6\%$ (1.6)
Na_2O	0.01053	10	85	0.02	$\leq 15\%$ (0.02) $\geq 15.1\%$ (0.015)	1.5	-5	-1	0.73
CaF_2	0.0202	2.5	95	0.17	0.049	3.7	13.1	0.09	$\leq 5.9\%$ (0.7) $\geq 6\%$ (0.69)
BaO	0.01037	3	90	$\leq 15\%$ (0.05) $\geq 15.1\%$ (0.04)	$\leq 20\%$ (0.05) $\geq 20.1\%$ (0.08)	3.7	1.7	0.19	$\leq 3.9\%$ (1.825) 4~19% (2.19) $\geq 19.1\%$ (0.2)
Fe_2O_3	0.07164	4	95	0.94	$\leq 2\%$ (0.021) 2.1~5% (0.02) $\geq 5.1\%$ (0.016)	4.5	4.1	0.1	—
MnO	0.03846	2.2	45	1	0.04	4.5	1.7	-0.2	—
Sb_2O_3	0.03667	3.6	101	0.5	0.04	1.9	31.9	0.2	$\leq 5.9\%$ (1.46) $\geq 6\sim 10.9\%$ (1.022)
CaO	0.0202	5	$\leq 6\%$ (100) $\geq 6.1\%$ (102)	$\leq 4.5\%$ (0.2) 4.6~5.5% (0.8) $\geq 5.6\%$ (0.19)	$\leq 21\%$ (0.2) $\geq 21.1\%$ (0.12)	4.8	1.9	0.2	$\leq 2\%$ (0.85) 2.1~5.9% (0.8) $\geq 6\%$ (0.5)
K_2O	0.00564	8.5	75	0.05	$\leq 15\%$ (0.022) $\geq 15.1\%$ (0.01)	0.1	-8.1	1.1	$\leq 3.9\%$ (1.168) 4~6.9% (1.241) $\geq 7\%$ (1.387)
Al_2O_3	0.12	5	94	1	0.05	6.2	13.1	①0.31 ②1.9	$\leq 4.9\%$ (1.022) $\geq 5\%$ (0.81)
CoO	0.0439	4.1	38	1.1	0.05	4.5	4.1	0.1	0.94
NiO	0.03077	4	38	1.02	0.05	4.5	4.2	0.11	0.9
MgO	0.04308	0.1	96	$\leq 10\%$ (1.1) $\geq 10.1\%$ (0.7)	0.01	6.6	1.7	0.15	0.9

Na ₂ SiF ₆	0.124785	85	0.35	0.038	2.8	15.8	≤10%(-0.2) 10.1~15%(-0.08) 15.1~16%(0.09)	≤5.9%(1.2) 6~10.9%(0.876) ≥11%(0.71)
TiO ₂	0.08676	3.964	1.03	0.1	3	17.7	⑥ 0.76 ⑦ 2.15	≤5.9%(1.241) 6~10%(1.387) 10.1~20.9%(1.4)
Li ₂ O	0.025	7.555	0.91	0.035	4.6	5.2	-0.2	1.06
ZnO	0.03649	1.838	1.04	≤11%(0.06) ≥11.1%(0.15)	4.7	17.7	0.25	1.022
P ₂ O ₅	0.43235	238	0.71	0.075	-1.4	13.4	③ 0.25 ④ 2.4 ⑤ -3	≤1.9%(1.095) 2~4.9%(1.022)
SO ₃	0.021	1.927	0.6	0.03	-5	0.6	-3	0.9

注：① SiO₂≤62%用之数据； ② SiO₂≥62.1%用之数据； ③ SiO₂≥40.1%用之数据；
④ SiO₂≤40.1%用之数据； ⑤ TiO₂≥19%的日用釉之数据； ⑥ 当SiO₂的含量≤62%，而TiO₂含量≥7%的日用瓷釉时，其TiO₂用之系数； ⑦ 当SiO₂的含量≥62.1%，而TiO₂的含量<7%或作为耐酸釉时所用之系数。

按算得的成份用试剂和化工原料分别换算为两个原料配方TR-1和TR-2，列于表131中，并在1300℃下熔制，经研磨涂搪于铁坯厚度为0.35mm的食用小盘上，于860℃烧成。其瓷面光整，呈青白色，证明在薄板上可以进行高度耐酸釉涂搪，并将四个试样在20%HCl溶液中煮沸四小时，检查失重量，其结果波动于0.043~0.083mg/cm²之间，与原设计要求的失重范围（0.04~0.09mg/cm²）相近，证明计算是正确的。

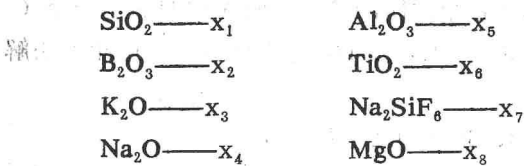
表 130 原 要 求 与 计 算 结 果 比 较

性 质 名 称	原 要 求	计 算 结 果 (取小数点后四位)	原要求与计算结果之比 ±%
氧化物总量 S	100	100.2705	+0.27%
体膨胀系数 α _体	263.2	263.4183	+0.04%
弹性模数 E	6416.5	6432.7434	+0.25%
耐酸系数 S _工	85.455	85.7528	+0.35%
表面张力 σ	293.85	294.7708	+0.31%
维氏硬度 h	1624.5	1630.6624	+0.38%
抗张强度 Z	7.3345	7.3588	+0.33%

表 131 计 算 所 得 的 耐 酸 釉 原 料 配 方

原料名称	TR-1 (试剂)	TR-2 (化工矿物原料)	原料名称	TR-1 (试剂)	TR-2 (化工矿物原料)
石 英	43.8	39.8	纯 碱	10.70	8.95
长 石	—	5.15	硝 酸 钾	2.23	1.93
硼 砂	15.22	15.22	氧 化 钛	21.40	21.40
硅氟化钠	16.50	16.50			
氢氧化铝	3.65	—	合 计	113.5	108.95

又如，用硼硅酸盐的八元系统，设计了一组日用钛釉配方，并分别将所要求的瓷釉性质用小数和以整数为主进行对比计算。其系统的组份及代号如下：



将上列系统模拟出两个钛釉（T-11和T-12）的化学成份。其中T-11为钛白 釉，T-12为钛彩釉。如果要制造彩釉，可以向 T-12 另外熔加着色剂即可。现将瓷釉的性质要求列于表 132。

表 132 要求获得的两个钛釉之理化性质

指数名称	T-11要求达到量	T-12 要求达到量	指数名称	T-11要求达到量	T-12 求要达到量
氧化物总量 S	100	100	耐酸系数 (S)	42.975	43
体膨胀系数 $\alpha_{\text{体}}$	217.2	218	抗压强度 F	92.535	93
表面张力 σ	262.75	263	抗张强度 Z	7.298	7.3
弹性模数 E	5975.5	5973	折 射 率 n_0	2.6191	2.02

然后，用本书中的有关系数对T-11和T-12分别列线性方程组，用电子计算机解方程 后得到配方成份，如表133所示。

表 133 电子计算机计算的瓷釉组份

氧 化 物	T-11	T-12	氧 化 物	T-11	T-12
SiO ₂	42.0	41.00169490	Al ₂ O ₃	1.999999996	4.693621820
B ₂ O ₃	18.0	17.99540592	TiO ₂	18.0	18.21457722
K ₂ O	4.499999992	7.943906492	Na ₂ SiF ₆	6.0	5.842063662
Na ₂ O	8.000000002	3.948247214	MgO	1.5	0.3604826924

按表133中的T-11和T-12数据，取其小数后两位，得到供配料用的化学成份。如在T-12成份中外加着色剂0.15~2%，可制得各种彩色。将T-11和T-12熔制成釉块，并涂烧于制品上检查，其瓷面细腻、光泽好，证明计算是正确的。如将 T-11 作钛白用，可 外加 退 色 剂 NaSbO₃ 0.07~0.09%或Na₂SO₄ 0.3~0.8%，就可得到乳浊度良好的白色钛釉。

用解线性方程的方法设计瓷釉的化学成份，有不少优点，而且已取得了成就；同时，还引出了不少新问题。如用这种方法所设计的耐酸釉中SiO₂含量只有42.74%，比传统耐 酸 釉 的含量低得多（一般都大于60%），但仍具有良好的化学稳定性。这说明那种认为SiO₂ 含 量 大于60%才耐酸的理论至少是不全面的。由此得到启示，我们有可能用此法设计出很多与传统不尽相同的配方，并有可能纠正一些过去的错误的观点。这将对我国搪瓷科学的现代化起到推动作用。

第四节 用配方模型计算法求化学成分

实践证明，普通瓷釉的性质都存在一定的波动范围，即相同系统中的不同配方的物理化 学性质指标在一个合理的区间A_i内波动是不会影响操作性能和制品质量的，但是超越这个区

间就不行了；如低于区间的最低值或片面追求每个指标都是最佳值，则按线性方程组求解可能出现负根。对本方案而言，负根是毫无意义的。为了保证正解，即只要保证解出的配方的主要性质是优良的，一般性质是较好的，则在各个性质的合理区间 A_i 后面加上一个（限制范围）任意数 ε_i 就可达目的（其中 i 可为1、2、3…… n ），此时 ε_i 可正可负。如用矩阵法解此线性方程组，其解后的结果是：

$$x_j = A_i + \varepsilon_i \quad (i, j \text{ 为 } 1, 2, 3 \dots n \text{ 之各数}) \tag{114}$$

这时预先给定的原始系数值（即性质指标） A_i 代入(114)式，如 A_i 代入后全获正解，表示所求配方的各性质是在允许的范围内，此时令 ε_i 为零；反之，就令 ε_i 为某一值代入，若此时得出正解，便算成功，否则，依次令 $\varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots \varepsilon_n$ 为某值代入，如此下去，终能在预先给定的数值范围内得到一组正解。这样，不仅必获正根，而且还能拟定一个相同系统的配方公式。这时，设计者只须把要求（ $A_{1 \sim n}$ ）代入配方公式求解即可。其公式的拟定步骤如下：

1. 要求设计出一组相同组成系统的配方公式；
2. 配方公式中，瓷釉有关性质（不是瓷层的限定指标）的范围是：
 - (1) 氧化物总重量——100
 - (2) 体膨胀系数—— $A_1 + \varepsilon_1$
 - (3) 弹性模数—— $A_2 + \varepsilon_2$
 -
 - (n) 抗压强度—— $A_n + \varepsilon_n$

3. 拟用氧化物代号为：

- SiO_2 —— x_1
- B_2O_3 —— x_2
- Na_2O —— x_3
-
- TiO_2 —— x_n

4. 计算公式：

如前所述，计算瓷釉与瓷层性质的公式是不同的，前者不包括从研磨至成品过程的诸因素，而后者相反，如（115）式所示：

$$A_{1 \dots n} + \varepsilon_{1 \dots n} = \left[\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N a_{ij} x_{ij} \right] + \Delta_n^* \tag{115}$$

（第一方程：氧化物总量为100不变，此时 $\varepsilon = 0$ ）

- 其中
- $A_{1 \dots n}$ ——各系数值的合理区间；
 - $\varepsilon_{1 \dots n}$ ——各系数在一定区间中的任意值；
 - a ——氧化物之各种系数；
 - x ——氧化物之未知数；
 - Δ_n ——瓷层性质的非线性多因素变化项。

整个方程之解求公式：

$$\therefore A \cdot B = C \quad \therefore B = A^{-1} \cdot C$$

其中 A ——各氧化物之系数矩阵

* 计算瓷层性质时加上 Δ_n 项，但在设计瓷釉组成时则令 $\Delta_n = 0$

B——未知数矩阵

$$C = \begin{pmatrix} 100 \\ A_1 + \varepsilon_1 \\ A_2 + \varepsilon_2 \\ \vdots + \vdots \\ A_n + \varepsilon_n \end{pmatrix}$$

A^{-1} 是 A 的逆矩阵,它是用矩阵 A 加单位矩阵合并为 D ,再用消去法把 D 左边的系数矩阵变为右边的单位矩阵 E 的方法求得。其:

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \cdots 0 & \mathbf{a}_{x1} & \mathbf{a}_{x2} & \mathbf{a}_{x3} \cdots \mathbf{a}_{xn} \\ 0 & 1 & 0 \cdots 0 & \mathbf{a}_{y1} & \mathbf{a}_{y2} & \mathbf{a}_{y3} \cdots \mathbf{a}_{yn} \\ \vdots & \vdots & \vdots \cdots \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \cdots \vdots \\ 0 & 0 & 0 \cdots 1 & \mathbf{a}_{m1} & \mathbf{a}_{m2} & \mathbf{a}_{m3} \cdots \mathbf{a}_{mn} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_{x1} & \mathbf{a}_{x2} & \cdots & \mathbf{a}_{xn} \\ \mathbf{a}_{y1} & \mathbf{a}_{y2} & \cdots & \mathbf{a}_{yn} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \mathbf{a}_{m1} & \mathbf{a}_{m2} & \cdots & \mathbf{a}_{mn} \end{bmatrix}$$

$$B = A^{-1} \cdot C = \begin{pmatrix} a_{x1} & a_{x2} & \dots & a_{xn} \\ a_{y1} & a_{y2} & \dots & a_{yn} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 100 \\ A_1 + \varepsilon_1 \\ \dots \\ A_n + \varepsilon_n \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{l} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ x_n \end{array} = \begin{array}{l} 100a_{x_1} + A_1a_{x_2} - \dots + A_na_{x_n} + \varepsilon_1a_{x_2} - \dots + \varepsilon_na_{x_n} \\ 100a_{y_1} - A_1a_{y_2} + \dots - A_na_{y_n} + \varepsilon_1a_{y_2} - \dots + \varepsilon_na_{y_n} \\ \dots\dots\dots \\ 100a_{m_1} + A_1a_{m_2} - \dots + A_na_{m_n} + \varepsilon_1a_{m_2} - \dots + \varepsilon_na_{m_n} \end{array}$$