

现代出口陶瓷技术

王克刚 主编



济南出版社

现代出口陶瓷技术

江苏工业学院图书馆
藏书章

济南出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

现代出口陶瓷技术 / 王克刚编著. — 济南: 济南出版社,
2008. 12

ISBN 978-7-80710-693-7

I. 现… II. 王… III. 出口产品—陶瓷—基本知识
IV. TQ174

中国版本图书馆CIP数据核字 (2009) 第001802号

责任编辑: 张 静
出 版: 济南出版社
地 址: 济南市经七路251号 (250001)
印 刷: 济南丰利彩印有限公司
版 次: 2008 年 12 月第 1 版
印 次: 2008 年 12 月第 1 次印刷
开 本: 1/16
印 张: 18.625
字 数: 509 千
定 价: 108.00 元

如有印装质量问题, 请与承印厂联系调换

主 编：王克刚

主 审：李金山 郭利军 贾进喜

副 主 编：孙计赞 迟英杰 张建华

项海波 许宏民

编写人员：王克刚 迟英杰 张建华

项海波 许宏民 孙计赞

张 苗 陶 琳 尹晓艳

陈利峰

「 内容提要 」

本书系统、全面地阐述了陶瓷行业国内外生产、检验、检测技术和出口认证要求，较全面地汇总了陶瓷国外最新技术法规标准，收集了当今世界部分先进的陶瓷生产设备，同时介绍了国家级陶瓷检测重点实验室（淄博）的最新科研成果及3次组织全国陶瓷能力验证的情况。本书内容包括：陶瓷基本知识、检验监管认证知识、实验室检测和质量控制、陶瓷检测能力验证、出口陶瓷检验监管综合技术研究、国外陶瓷技术法规标准、新型陶瓷产品及设备等。

本书中国外陶瓷最新技术法规标准、生产工艺及设备的资料，大多是国家级陶瓷检测重点实验室（淄博）和陶瓷检验监管人员多年来与国外官方机构、贸易组织、生产企业、科研和检测单位进行技术交流所积累的珍贵资料。书中对于陶瓷铅镉溶出量的预测研究及结合HACCP的电子监控内容是编写人员的最新研究成果。全国陶瓷能力验证活动至今共举办了3次，书中的能力验证研究资料将有助于读者全面了解国内陶瓷检测水平。本书中的上述技术资料是编者第一次公布于众。

本书可用作陶瓷生产、管理、检验、检测人员进行岗位培训的教材，也可作为各类专业院校陶瓷、硅酸盐及相关专业的教课书或教学参考书。本书对于陶瓷生产企业、贸易公司、检验检疫部门、质监部门、专业检测机构、科研单位、大专院校的相关人员来说，是一本难得的好书。

前言

我国陶瓷生产有着悠久的历史 and 辉煌的成就。陶瓷是我国的伟大发明和资格最老的传统出口商品之一。我国是最早向世界输出陶瓷的国家，与丝绸之路相对应的，还有一条著名的海上“陶瓷之路”。

远在新石器时代，我国就有了陶器。仰韶文化时期发展为彩陶，龙山文化时期，以黑陶为主要产品。殷、周时代发明了釉料，创制了釉陶。到了东汉时代，原始瓷器的质量出现飞跃，生产出比较成熟的瓷器。至唐朝，著名的越窑青瓷和邢窑白瓷是瓷器生产的主流。此外，唐朝陶器的装饰也有其特色，唐三彩就是其代表。宋代是我国瓷器生产蓬勃发展的时期，五大名窑闻名于世，所烧制的高温色釉及碎纹釉产品各具特色。元、明、清三朝彩瓷发展很快，釉色由单彩发展到三彩、五彩，新的装饰方法相继出现，采用手法丰富多彩。随着历史的发展，陶瓷品种越来越多，工艺越来越成熟先进，质量越来越好，生产出了许多具有中国特色的陶瓷品种。新中国成立后，在政府的积极扶持下，我国陶瓷业在继承和发扬传统的基础上，开拓创新，不断发展壮大。陶瓷企业对历代名瓷进行了研究与总结，恢复了许多名贵色釉，并且生产出了许多新品种，陶瓷生产规模不断扩大，在国内形成了十几个陶瓷产区。改革开放以来，各陶瓷生产企业坚持高标准定位，走与国际接轨之路，重点引进了许多国外先进的陶瓷生产设备与技术，改善了生产环境，增加了花色品种，提高了产品质量和档次，陶瓷生产和出口迅速增长。我国陶瓷产量已连续8年位居世界第一位，陶瓷出口连年高速增长，已完全确定了作为世界陶瓷大国的地位，正向世界陶瓷强国的目标迈进。

因陶瓷特别是日用陶瓷和建筑陶瓷的质量安全影响到人身健康，随着人们生活水平的提高，世界各国、特别是发达国家对陶瓷产品的质量和安全卫生要求越来越高，技术指标越来越严，一些新的法规标准不断出台。加之贸易保护等因素的影响，使我国陶瓷出口面临重大挑战。要打破这种局面，进一步扩大陶瓷出口，我们必须密切关注国外的发展动态，及时了解国外陶瓷生产工艺、设备、检验等情况，加强对国外法规标准的收集学习和研究，改变传统的生产、管理、检验、监管、检测等模式，严格按照国外标准组织生产，使我们的产品完全达到国外要求。

淄博是我国的五大陶瓷主产区之一，据史料记载和考古挖掘发现，早在8000多年前的后李文化时期淄博就开始了陶瓷的生产。淄博所生产的日用陶瓷和建筑陶瓷在国内市场上占有较大的份额和较高的知名度，如中华龙系列产品被中南海选为国宴用品，华光陶瓷被评为中国名牌。陶瓷产品一直是淄博主要的大宗出口商品之一，淄博生产的日用陶瓷和建筑陶瓷远销世界各地。依托淄博陶瓷出口，淄博检验检疫局建设了一流的陶瓷检测设施，造就了一支技术过硬、作风扎实的检验监管和检测队伍。淄博检验检疫局技术中心陶瓷实验室是国家级重点实验室，是最早通过国家认可的实验室之一，也是国内较早通过能力验证提供者体系认可的实验室，曾三次组织全国的陶瓷铅镉溶出量能力验证，并有多项科研课题获国家质检总局和山东检验检疫局科技兴检和科技进步奖。陶瓷检验监管人员多次代表总局外出评审、检查指导和进行课题鉴定。经过多年的学习、研究、检验、监管和检测实践，淄博检验检疫局在进出口陶瓷生产、检验、监管和科研方面积累了丰富的理论和实践经验。

为了提高我国出口陶瓷的质量安全水平和档次，保证出口产品完全符合进口国法规和标准要求，维护我国的国际声誉，我们结合多年来的工作经验，编写了本书。本书一是可作为检验检疫系统新进和在职陶瓷检验监管检测人员的培训教材；二是可作为陶瓷生产企业对有关人员进行生产管理和技术培训的教材；三是可作为从事陶瓷出口贸易、科研、教学人员的参考资料。本书不仅对陶瓷的含义和分类、生产工艺、实验室检测进行了论述，而且对陶瓷检验检疫、认证认可等进行了讲解，更为值得肯定的是书中将最新的陶瓷检测能力验证、出口陶瓷检验监管综合技术研究、国外陶瓷标准法规、当今新型陶瓷产品和设备及发展趋势等进行了详细的介绍，这在国内是少见的，符合当前陶瓷生产和出口的需求。希望本书的出版能对我国陶瓷产品的生产、出口和技术发展起到有益的帮助和积极的推动作用。

目 录

第一章 陶瓷基本知识	
第一节 陶瓷的含义和分类	1
第二节 我国陶瓷发展概况	2
第三节 我国出口陶瓷历史和现状	3
第四节 陶瓷生产工艺	3
一、原料	3
二、坯料制备和质量要求	5
三、成型与干燥	7
四、施釉和装饰	9
五、烧成	9
六、检验及包装	9
第五节 典型外观缺陷与分析	10
一、日用陶瓷典型外观缺陷与分析	10
二、陈设艺术陶瓷典型外观缺陷与分析	20
三、卫生陶瓷常见缺陷分析	23
四、建筑陶瓷外观缺陷与分析	30
第二章 陶瓷检验检疫知识	
第一节 基本概念	35
第二节 进出口陶瓷检验工作程序	36
一、受理报检	36
二、抽取样品	38
三、产品检验	39
四、签证通关	42
五、口岸查验	43
第三节 出口陶瓷外观检验	
一、出口日用陶瓷外观检验	43
二、出口陈设艺术陶瓷外观检验	49
三、建筑陶瓷外观检验(略)	50
四、检验出证	51
第四节 统计及分析	56
一、统计	56
二、质量分析	56
三、统计报表	56
第五节 监督管理	58
一、监督管理对象	58
二、监督管理内容	58
三、监督管理的依据	59
第六节 检验标准	59
第三章 认证认可	
第一节 出口日用陶瓷质量许可	102

一、出口日用陶瓷质量许可制度概述.....	102
二、《出口日用陶瓷质量许可证审核要求》简介.....	102
三、出口日用陶瓷质量许可证申请、评审程序.....	103
第二节 输美日用陶瓷生产厂认证.....	103
一、输美陶瓷认证制度概述.....	103
二、MOU简介.....	104
三、《执行MOU的工作要求》介绍.....	105
四、《输美日用陶瓷生产厂认证条件》简介.....	106
第三节 几种管理体系认证简介.....	107
一、ISO9000质量管理体系认证.....	107
二、ISO14000环境管理体系认证.....	107
三、OHSAS18000职业健康安全管理体系认证.....	107
四、SA8000.....	107
第四章 实验室检测	
第一节 委托样品的接收与登记.....	109
一、检验检疫系统内委托.....	109
二、检验检疫系统外委托.....	109
第二节 检测样品的前处理.....	109
一、陶瓷铅镉溶出量、吸水率、放射性核素项目检测时样品的前处理.....	109
二、其他检测项目根据标准要求进行样品前处理.....	109
第三节 样品检测.....	109
一、日用陶瓷器铅镉溶出量的检测.....	110
二、日用陶瓷器热稳定性的测定.....	114
三、日用陶瓷器吸水率的测定.....	114
四、日用陶瓷白度、色差的检测.....	115
五、日用陶瓷光泽度的检测.....	116
六、日用陶瓷器变形的测定.....	116
七、透光度的检验.....	117
八、陶瓷砖尺寸和表面质量的检验.....	117
九、陶瓷砖吸水率、显气孔率、表观相对密度和容重的检验.....	117
十、陶瓷砖断裂模数和破坏强度的检验.....	118
十一、陶瓷砖抗冲击性的检验.....	118
十二、陶瓷砖耐磨的检验.....	118
十三、陶瓷砖抗热震性的检验.....	118
十四、有釉砖抗釉裂性的检验.....	118
十五、陶瓷砖抗冻性的检测.....	118
十六、陶瓷砖放射性的检测.....	118
第四节 实验仪器设备及管理.....	118
一、仪器设备.....	118
二、仪器设备管理.....	118
第五节 检测原始记录和检测报告.....	119
一、检测原如记录.....	119
二、检测报告.....	119

第五章 陶瓷检测能力验证

第一节 能力验证概述	155
一、能力验证的定义和作用	155
二、能力验证计划的类型	158
三、能力验证的组织和设计	159
第二节 能力验证样品的均匀性检验	161
一、能力验证均匀性检验概述	161
二、均匀性检验常用的统计方法	162
三、陶瓷能力验证样品的均匀性检验	163
第三节 稳定性检验	165
一、稳定性的基本概念	165
二、进行稳定性检验的几个原则	165
三、稳定性检验常用的统计方法	166
第四节 能力验证的统计分析	167
一、能力验证的常用统计技术	167
二、陶瓷能力验证统计分析	170
第六章 出口陶瓷检验监管综合技术研究	
第一节 概况	172
第二节 陶瓷生产工艺参数对铅镉溶出量的影响	172
一、花纸的生产	172
二、产品的制作	172
三、数据分析	173
四、小结	173
第三节 花纸画面与铅镉溶出量的关系	173
一、花纸基本色的分析	173
二、对颜色谱图的分析	174
第四节 陶瓷基色颜料烤制温度时间与铅镉溶出量的关系模型	174
第五节 陶瓷产品画面的分析	175
一、画面的颜色组成分析	175
二、对各颜色所占面积分析	176
三、对于复合颜色画面的分析计算	177
第六节 陶瓷铅镉溶出量的快速检测	177
一、浸泡液的提取	177
二、铅镉测定	177
三、测量值的校正	178
四、结果与讨论	178
五、铅、镉溶出曲线回归模型的确定	178
六、样品测试	179
七、结论	179
第七节 陶瓷颜料画面铅镉分析预测在检验监管中的应用	180
一、陶瓷颜料画面铅镉分析预测在出口陶瓷企业源头控制中的运用	180
二、陶瓷颜料画面铅镉分析预测在检验监管模式转变中的应用	181
第八节 结合HACCP体系建立的监管体系的应用	181
一、陶瓷颜料画面铅镉分析在陶瓷HACCP体系中的应用	181
二、利用HACCP体系原理确定关键环节和关键控制点	185
三、关键环节的监控、关键工艺参数的采集传输	188

第九节	应用情况	190
一、	在花纸厂的应用	190
二、	陶瓷生产企业的应用	191
三、	研究结论	191
第七章	国外陶瓷技术法规、标准	
第一节	国外陶瓷标准、法规概述	192
第二节	美国标准、法规	192
一、	法规	192
二、	标准	193
第三节	美国加州技术法规、标准	194
第四节	欧盟技术法规和标准	195
一、	法规	195
二、	框架法规1935/2004/EC	196
三、	84/500/EEC	196
四、	2005/31/EC	197
第五节	德国法规标准	197
一、	LMBG法规简介	197
二、	LMBG认证刀叉标志的意义	197
三、	LMBG认证流程	198
四、	LMBG认证涵盖的产品范围	198
五、	LMBG认证包括的测试项目	198
第六节	日本技术法规和标准	198
第七节	加拿大法规、标准	199
第八章	新型陶瓷产品和设备	
第一节	概述	200
第二节	结构陶瓷	200
一、	简介	200
二、	发展方向	201
三、	各种结构陶瓷应用	201
第三节	功能陶瓷	205
一、	功能陶瓷的分类	205
二、	功能陶瓷的发展	207
第四节	陶瓷复合材料	207
一、	复合材料的分类	208
二、	复合材料发展概况及趋势	209
三、	增强体	211
第五节	生物医用陶瓷	211
一、	近生化惰性陶瓷	211
二、	生化活性陶瓷	212
三、	复合材料	213
第六节	新型陶瓷机械	214
一、	陶瓷机械在生产中的重要作用	214
二、	新型原料研磨混合设备	214
三、	成型机	215
附录	日用陶瓷铅镉溶出量检测能力验证报告	219

第一章 陶瓷基本知识

第一节 陶瓷的含义和分类

陶瓷，一般为“陶器”和“瓷器”两大类产品的合称，是人类生活和生产中不可缺少的一种材料。陶瓷产品的应用范围遍及国民经济各个领域，它的生产发展经历了由简单到复杂、由无釉到施釉、从低温到高温的过程，随着生产力的发展和技术水平的提高，各个历史阶段赋予陶瓷的含义和范围也因而产生变化。

传统陶瓷产品的概念是用黏土类及其他天然矿物原料经过粉碎加工、成型、煅烧等过程而得到的器皿。由于它使用的原料主要是硅酸盐矿物，所以归属于硅酸盐类材料。生产的发展与科学技术的进步要求充分利用陶瓷材料的物理与化学性质，因而制成了许多新型品种，使得陶瓷从古老的工艺与艺术领域中进入到现代科学技术的行列中，这些陶瓷新品种，如氧化物陶瓷、压电陶瓷、金属陶瓷等常称为特种陶瓷。

陶瓷的范围在国际上并没有统一的界限，随着科学技术的发展，目前在国外文献上将陶瓷理解为各种非金属无机物固体材料的通称，超出了硅酸盐或氧化物范畴。我国有些文献也将陶瓷称为“无机非金属固体材料”。因此说，当今“陶瓷”的含义，已经远远超过了过去传统的陶瓷概念。

从产品的种类来说，陶瓷系陶器与瓷器两大类产品的总称。陶器通常有一定吸水率，断面粗糙无光，不透明，敲之声音粗哑，有的无釉，有的施釉；瓷器的坯体致密，基本上不吸水，有一定的半透明性，通常都施有釉层（某些特种瓷并不施釉，甚至颜色不白，但烧结程度仍是高的）；介于陶器与瓷器之间的一类产品，坯体较致密，吸水率也小，颜色有深有浅，但缺乏半透明性，这类产品通称炻器。

随着生产与科学技术的发展，陶瓷产品种类日益增多，为了便于掌握各种产品的特征，通常从不同角度加以分类，如根据其基本物理性能（气孔率、透明性、色泽等）分类；根据所用原料或产品的组成分类；或根据其用途来分类等。陶瓷工作者提出了许多分类的方法，但目前国内外尚无统一的方案，我们试将陶瓷产品按基本物理性能分为以下几大类：

一、陶器

- （一）粗陶器如盆、罐、砖、瓦、陶管等。
- （二）精陶器如日用精陶、美术陶器、釉面砖等。

二、炻器

如日用炻器、青瓷、卫生陶瓷、化工陶瓷、低压电瓷、地砖、锦砖等。

三、瓷器

- （一）细瓷如日用细瓷（长石瓷、高石英瓷、骨质瓷、镁质瓷）、美术瓷、瓷质砖、高压电瓷等。
- （二）特种陶瓷如氧化物瓷、压电陶瓷、金属陶瓷等。

第二节 我国陶瓷发展概况

我国是世界著名的陶瓷古国，瓷器是我国古代的伟大发明之一，它有着悠久的历史 and 光辉的成就，经过历代劳动人民的创造与革新，无论材质、造型或装饰等方面都有很高的工艺与艺术造诣，也表现出我国的独特风格。

远在新石器时代，我国就有了陶器。根据考古学家研究考证，裴李岗文化和磁山文化时期的陶器都是手工制作，器壁厚薄不均匀，器表面基本无装饰，陶质以红陶为主，反映了当时制陶工艺处于原始阶段。到仰韶文化时期发展为彩陶，这类陶器质粗色灰，外呈红色，虽然烧制工艺处于原始阶段，但有相当的纹饰水平。随后龙山文化时期，以黑陶为主要产品，陶器的制法普遍采用快轮，器型端正，胎壁厚度均匀，表面光滑，乌黑光亮。到殷朝的白陶，采用高岭土制成，洁白细腻，烧结程度低，根据出土器皿的研究表明，黑陶与白陶的烧成温度为950~1050℃。

到殷、周时代，在实践中发明了釉料，创制了釉陶，釉陶的组成已不在新石器时代陶器的范围之内，烧成温度也提高到1200℃。釉陶中部分器皿已具备瓷器的某些特征，如坯体致密度、吸水率、釉面光亮度等。因此，可以认为釉陶的出现标志着陶器向瓷器开始过渡。但由于原料中铁质较多，淘洗不够精细，烧成温度不够高，所以坯体呈灰白色，没有半透明性，还能吸水。这类器皿习称为原始瓷器。因为当时的釉色主要为青色或青绿色，所以又称为原始青瓷。釉料中以氧化钙为主要熔剂，氧化铁为着色剂。除殷代釉陶外，其他青瓷均在还原焰中烧成。

到了东汉时代，原始瓷器的质量出现飞跃，生产出比较成熟的瓷器。当时馒头窑和龙窑普遍采用，烧成温度得以提高，器皿的吸水率和显气孔率均降低。采用石灰釉(CaO 含量高， Fe_2O_3 约2%)，使釉面呈青灰色。坯体内已有发育的莫来石晶体和熔蚀的细石英颗粒。但组成中的 Fe_2O_3 、 TiO_2 较高，所以这时青瓷呈青灰或灰白色。

著名的越窑青瓷和邢窑白瓷是唐代瓷器生产的主流。越窑器物造型秀丽玲珑，釉面晶莹如玉。邢窑白瓷类银似雪，重造型，少纹饰。此外，唐朝陶器的装饰也有其特色。唐三彩系发展了汉代的低温铅釉，用绿(以 Cu^{2+} 离子着色)、黄褐(以 Fe^{3+} 离子着色)、蓝(以 CoO_4^{2-} 离子着色)和紫(主要色剂为 Mn ， Fe 、 Co 起调色作用)的釉色施在雕塑产品及其实用器物上，变化多端，堂皇华丽。宋代是我国瓷器生产蓬勃发展的时期，五大名窑(定窑、汝窑、官窑、哥窑、钧窑)闻名于世，所烧制的高温色釉及碎纹釉产品各具特色。

南宋以后，特别是从明代开始，景德镇成为我国瓷业中心。该地所产的瓷器常为人们作为我国传统精细瓷器的代表，它的组成不同于长石质瓷，而属于绢云母质瓷，即以绢云母作为熔剂的高岭石—石英—绢云母质瓷坯和石灰石—石英—绢云母质瓷釉的瓷器，釉中仅含少量长石。清代景德镇仍为制瓷中心，发挥了本地区优良传统和吸取了国内各著名窑场的釉色，所产的青花、粉彩、祭红、郎窑红等最受国际人士赞扬。

元、明、清三朝彩瓷发展很快，釉色由单彩发展到三彩、五彩，新的装饰方法相继出现，采用手法丰富多彩。

新中国成立后，陶瓷工业得到恢复与发展。对于历代名瓷进行了研究与总结，恢复了许多名贵色釉(如钧红、乌金、鳝鱼黄、茶叶末等)，各种陶瓷产品的产量与质量大幅度地增加和提高，并且生产了许多新品种，目前陶瓷工业形成了唐山、邯郸、淄博、焦作、宜兴、高淳、景德镇、重庆、醴陵、铜官、界牌、佛山、潮州、德化、北流等十几个较大产区，特别是改革开放以来，各陶瓷生产企业坚持上档次、争优质、创名牌，重点引进了许多国外陶

和电子仪表所需要的陶瓷元件均有单位研制和生产，电子陶瓷的瓷料种类和元件的稳定性日益增多和提高，各类陶瓷工厂的机械化与自动化程度大为提高，我国成功地发射人造卫星和试验原子弹，在空间技术方面有很大进展，充分说明在特种陶瓷材料的研制方面的成就是巨大的。

第三节 我国出口陶瓷历史和现状

我国陶瓷的生产对世界文化的发展、技术的交流也有重大影响。根据目前发现的资料来看，大约在9世纪时我国的瓷器已远销到非洲和阿拉伯地区，南宋时销到欧洲。16世纪前后，欧洲仿制中国瓷器，18世纪初法国传教士曾将景德镇制瓷情况向法国介绍，对欧洲瓷器生产有很大影响。11世纪时朝鲜仿制我国越窑、汝窑、磁州窑等产品，15世纪并能仿制出景德镇青花白瓷。13世纪和16世纪日本有人来福建和江西景德镇学习制陶瓷的技术。制瓷技术的交流促进了各国文化的发展。

中国是最早向世界输出陶瓷的国家。陶瓷是中国资格最老的传统出口商品之一，与丝绸之路相对的，还有一条著名的海上“陶瓷之路”。但清朝以前中国陶瓷的输出，并不具备现代国际贸易的内涵，主要是朝廷对外的赠送和民间的贸易。自清朝中叶至20世纪40年代，由于政治原因，中国陶瓷急剧衰落，各地窑场纷纷倒闭，窑工散去十之八九，质量下降，出口近无。新中国的成立给中国陶瓷带来新生，这时陶瓷的发展过程可分为三个阶段：第一阶段为50~70年代，为传统陶瓷的恢复和发展阶段，产品为日用陶瓷、美术陶瓷、建筑卫生陶瓷和粗陶盛储器，此时生产手段比较落后，小吨位压砖机，手工拉坯、人力注浆，简易滚压成型机为主要成型手段；晒干、地炕烘干为干燥的主要方式；而烧成设备，则多为倒焰窑、龙窑、推板窑和少量隧道窑，产品多为低档产品，此阶段出口量在低起点的基础上逐年增加。第二阶段为70~80年代，为近代陶瓷发展阶段，特别是改革开放后，国家出台了一系列政策，加快了国民经济的发展速度，也给陶瓷工业的发展带来了生机和活力，各级政府及企业抓住了这个机遇，根据自己的条件，发挥各自的优势，利用外资、合资、合作经营等多种方式进行设备技术引进，扩大再生产，中小型企业、乡镇企业如雨后春笋异军突起，同时出现许多合资、私营企业与国有大中型企业齐头并进，出现陶瓷行业空前繁荣的局面，此时的陶瓷产品的产量、品种、档次，均有较大发展，出口量亦有大幅增加。第三阶段为90年代至今，是中国现代陶瓷大发展阶段，这一时期也是历史上中国陶瓷发展最快的时期，产品形成了以中档瓷为主，高档瓷占有一定份额，低档瓷流向特定市场的格局。目前，中国已完全确定了作为世界陶瓷大国的地位，正向世界陶瓷强国的目标前进。

第四节 陶瓷生产工艺

一、原料

(一) 黏土类原料

1. 高岭石

高岭石是以江西省景德镇附近一个村名命名的。该地产的黏土为高岭土，世界各地产的黏土与该村黏土相同的土通称高岭土。它的主要矿物为高岭石，化学通式为 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ （重量百分比为 $Al_2O_3:39.5\%$ 、 $SiO_2:46.54\%$ 、 $H_2O:13.96\%$ ）。

高岭石晶体呈白色，外形一般是六方鳞片状、粒状或杆状。它的可塑性低，吸附能力小，遇水不会膨胀，加热至400~600℃间会排出结晶水。

我国的高岭土资源丰富。江苏的苏州土、山西的大同土、湖南的界牌土、山东的焦宝石等都是高岭石为主要矿物的高岭土。

2. 蒙脱石

蒙脱石是另一种黏土矿物，以蒙脱石为主要矿物的黏土叫膨润土。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)。

蒙脱石呈不规则细粒状或鳞片状，颗粒较小，结晶程度差，晶体轮廓不清，颜色为白色或淡黄色，有很强的吸水性且吸水后体积膨胀。

我国辽宁黑山膨润土、河南阳信土、福建朋口土和山东莱阳土均属蒙脱石类。

3. 伊利石

伊利石是云母矿物风化分解或热液蚀变成高岭石的中间产物，它的成分很复杂，其晶体结构为 $K_2(Al \cdot Fe \cdot Mg)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ 。以其组成和高岭石比较，伊利石含碱金属离子较多，而含水较少。其晶体结构牢固不致发生膨胀，层间结合力较强，不易离解，并使矿物熔点下降。

我国河北章村瓷土、淄博昆仑瓷石、安徽祁门瓷石等都属于伊利石类。

黏土的作用：

1. 赋予坯泥以可塑性；
2. 使注浆泥料与釉料具有悬浮性与稳定性；
3. 在坯体中结合其他瘠性原料，使坯体具有一定干燥强度，同时黏土的细分散颗粒与较粗的瘠性料相混而充填其孔隙，可得到最大的堆积密度；
4. 黏土是瓷坯化学组成中 Al_2O_3 的主要来源，也是烧成时生成莫来石晶体的主要原料来源。

(二) 长石类原料

长石系陶瓷坯、釉配方用的主要原料之一，具有熔剂作用。长石是不含水的碱金属、碱土金属的铝硅酸盐。单一长石在自然界中存在很少，天然长石大多由两种以上的高温岩浆在冷却过程中于不同温度下互相混熔而成的。

长石是矿物的总称，呈架状硅酸盐结构，其主要类型有钾长石（正长石和斜微长石）、钠长石、钙长石、钡长石等。长石类化学式如下：

钾长石： $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

钠长石： $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

钙长石： $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

钡长石： $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

长石在我国分布比较广，最著名的长石产地为湖南平江长石、辽宁海城长石、山东莱西长石等。

长石在瓷坯中的作用：

1. 长石是非可塑性原料，在坯体中起瘠化作用，可缩短干燥时间，减少干燥收缩和变形；
2. 长石在加热中起熔剂作用，是坯料中碱金属氧化物的主要来源；
3. 长石熔融成玻璃态后填充于各结晶颗粒之间，有助于坯体致密和减少空隙，相应地有助于瓷坯的机械和电气性能的提高，半透明性也随之有所改善，但钠长石的加入会增大坯体的膨胀系数；
4. 在釉料中长石是主要熔剂。

(三) 石英类原料

石英是天然二氧化硅的矿物。由于成矿条件及地质作用的不同而呈现出多种状态，从最

纯的结晶态二氧化硅（水晶）到无定形的二氧化硅，均属石英类矿物。石英分为：水晶、脉石英、石英岩、非晶质二氧化硅。

石英在瓷坯中的作用：石英是陶瓷坯体中的主要组分之一。是一种瘠性原料，对泥料的可塑性起着调节作用，在干燥过程中能降低收缩，缩短干燥时间，并防止坯体的变形；在烧成过程中，石英的加热膨胀可以抵消坯体的部分收缩，石英会部分地融入液相中，提高液相黏度，未溶化的石英，成为陶瓷器的骨架，减少了坯体的变形。

（四）钙镁质原料

在陶瓷的坯体、釉料中，通常会使用一些钙镁质原料，如石灰石、滑石、白云石等，它们能与黏土中的 Al_2O_3 、 SiO_2 形成共熔物，降低烧成温度，属于助熔剂原料。

（五）其他原料

1. 铅丹

铅丹又叫丹红，化学式 Pb_3O_4 ，可以降低烧成温度，使釉面光亮，弹性、热稳定性和机械强度提高。

2. 氧化锌

氧化锌又称锌白，化学式 ZnO ，在釉料中使用，可提高釉层弹性、热稳定性和光泽。

二、坯料制备和质量要求

1. 配方准确。为了保证产品的性能，坯料的组成须满足配方的要求，这需从两方面来控制：（1）准确称料（应除去原料中水分，按纯干料计）；（2）加工过程中避免杂质混入。

2. 组分均匀。坯料中的各种组分，包括主要原料、水分、添加剂等都应均匀分布，否则会使坯体或制品出现缺陷，降低产品性能。

3. 细度合理。各组分的颗粒应达到一定细度，并具有合理的粒度分布，以保证产品的性能和后继工序的进行。

4. 空气含量少。各种坯料中或多或少都含有一定量的空气，这些空气的存在对产品质量和成型都有不利的影响，应尽量减少其含量。

由于不同的成型方法对坯料的要求不尽相同，还有一些特殊的要求，下面分别叙述。

（一）注浆坯料

1. 流动性好。浇注时浆料容易充满模型的各部位，从而保证产品的造型完整和浇注速度。检验时，将浆料从小孔中流出应能连成不断的细丝。

2. 悬浮性好。浆料久置，固体颗粒能长期悬浮不致分层沉淀，否则会引起制品成分不均匀及影响浆料的输送。

3. 触变性适当。泥浆触变性过大时，容易堵塞泥浆管道，影响泥浆的输送，且脱模后的坯体容易塌落变形；泥浆触变性过小后，生坯强度不够，影响脱模与修坯的质量。普通浆料的厚化系数接近1.2，空心注浆为1.1~1.4，实心注浆为1.5~2.2。

4. 滤过性好。浇注时，要求浆料中的水分在石膏模的吸力下容易扩散、迁移，在较短的时间内成坯。

5. 泥浆含水量少。在保证流动性的同时，应尽量减少泥浆的含水量，以缩短注浆时间，减少坯体干燥收缩。适当加入稀释剂可减少泥浆的含水量。

（二）可塑坯料

可塑坯料是由固相、液相、气相组成的塑性—黏性系统。具有弹性—塑性流动性质，可塑成型的方法很多，其原理都是基于坯料的可塑性。此类坯料有下列基本要求：

1. 具有良好的可塑性，满足成型操作的要求。通常用“塑性指标”来表明坯料的可塑性大小，塑性指标要求在2以上。

坯料的可塑性主要取决于强可塑原料的用量。瘠性坯料则取决于塑化剂的种类和加入量。

2. 具有一定的形状稳定性,在成型过程中不致由于坯体本身的重量而下塌、变形。大件制品更应注意。可通过强可塑原料的用量及含水量的调节来控制。

3. 含水量适当。塑性坯料的含水量在18%~25%之间。不同类型的原料、不同的成型方法和不同产品,其含水量的大小是有差别的。一般强可塑性原料成分多时,含水量较高,小件制品比大件制品的含水量略高。手工成型用的坯料含水较高,旋坯成型次之,滚压成型的坯料含水量则较低。

4. 坯体的干燥强度和收缩率。坯料的干燥强度直接影响成型后坯体的脱模、修坯、上釉、输送等工艺的顺利进行。生产上常以干坯的抗折强度来衡量它的干燥强度大小。一般应不低于1MPa。大件制品应适当提高。但干燥强度大时,坯体的收缩率会相应增大,影响坯体造型和尺寸的准确性,严重时会造成制品开裂,故应全面考虑。影响坯体干燥强度和干燥收缩率的主要因素是坯料中强可塑性原料的用量和水分的含量。在生产中,要综合考虑坯料的各种性能,控制其用量。

(三) 压制坯料

粉料除应满足坯料的基本要求外,还应符合下列要求:

1. 流动性好。粉料应具有好的流动性,能在较短的时间内填满模型的各个角落,以保证坯体的致密度和压坯速度。

2. 堆积密度大。制备压制粉料时,希望其容重大,以减少堆积时的气孔率,降低成型的压缩比,从而使压制后的生坯密度大而均匀。通常轮碾造粒的粉料体积密度较高,为 $0.9\sim 1.10\text{g/cm}^3$,喷雾干燥制备的粉料体积密度为 $0.75\sim 0.90\text{g/cm}^3$ 。

3. 含水率及水分均匀性。粉料的含水率直接影响成型的操作及坯体的密度,要求有一适当值。成型压力较大时,要求粉料含水率较低;成型压力较小时,粉料含水率应稍高。但不论成型压力大小均要求粉料的水分均匀。局部过干或过湿都会导致成型困难,甚至引起产品开裂变形。

在制备压制粉料时,造粒后假颗粒的形状、粒度大小、粒度分布都是很重要的工艺参数。它直接影响粉料的流动性和堆积密度。体积密度较大、粒度分布合理的圆形颗粒能够制成优质的压制粉料。而当颗粒形状不规则,且细颗粒较多时,容易造成拱桥效应,降低粉料的容重和流动性。喷雾干燥制备的粉料,形状规则,粒度分布较合理,轮碾造粒的粉料体积密度较大,但形状不规则,颗粒配比比较难控制。

(四) 坯料的陈腐和真空处理

1. 坯料的陈腐。球磨后的注浆料放置一段时间后,黏度降低,流动性增加,泥浆性能也得到改善;经压滤得到的泥饼,其水分和固体颗粒的分布很不均匀,同时含有大量空气,不能用于可塑成型,经过一段时间的陈放,可使泥料组分趋于均匀,可塑性提高。同样,造粒后的压制坯料在密闭的仓库里陈放一段时间,可使坯料的水分更加均匀。上述情况,生产中称为陈腐。它的作用主要体现在以下几个方面:

(1) 通过毛细管的作用,使坯料中水分的分布更加均匀。

(2) 在水和电解质的作用下,黏土颗粒充分水化和离子交换,一些非可塑性的硅酸盐矿物(如白云母、绿泥石、长石),长期与水接触发生水解变为黏土物质,从而使可塑性提高。

(3) 黏土中的有机物,在陈腐过程中发酵或腐烂,变成腐殖酸类物质,使坯料的可塑性提高。

(4) 陈腐过程中,还会发生一些氧化还原反应,比如 FeS_2 分解为 H_2S ; CaSO_4 还原为 CaS ,并与 H_2O 及 CO_2 作用生成 CaCO_3 和 H_2S 。产生的气体扩散、流动,使泥料松散均匀。

陈腐一般在封闭的仓或池中进行，要求保持一定的温度和湿度。陈腐的效果取决于陈腐的条件和时间。在一定的温度和湿度下，时间越长，效果越好，但陈腐一定时间后，继续延长效果不明显。

2. 坯料的真空处理。经压滤得到的泥饼，水分和固体颗粒的分布都很不均匀，泥料本身存在定向结构，导致坯体收缩不均匀，引起干燥和烧成开裂。此外，泥饼中还含有大量空气，其含量占泥料总体积的7%~10%，这些空气的存在，阻碍固体颗粒与水的润湿，降低泥料的可塑性，增大成型时泥料的弹性变形，造成制品缺陷。经真空练泥后，泥料中空气的体积可降至0.5%~1%，而由于螺旋对泥料的搓练和挤压作用，泥料的定向结构得到改善，组分更加均匀。坯体收缩减少，干燥强度也可成倍增加。产品的性能如介电性能、化学稳定性和透光性等得到明显改善。

泥料在练泥时的运动过程非常复杂。从矿物学的研究可知，黏土矿物具有片状结构，长石也有类似的长柱状的结构，这两种结构往往趋于在受力面的垂直方向上排列。练泥时，螺旋桨叶的机械作用使泥料连接薄弱的部位出现滑动面，加之水分子的移动和泥料的单面受压，使得泥段本身存在应力，因而出现泥料的颗粒定向排列情况。这种结构使得泥段在不同方向的收缩不一致，而且由于滑动面上聚集黏土颗粒和黏土带入的可溶性盐类，几乎没有石英和其他矿物。故使泥段在不同方向上的化学组成和物理机械性能均有差别。

3. 影响泥料质量的因素很多，主要有以下几个方面：

(1) 加入泥饼的水分高低及均匀性。压滤后的泥饼，水分分布很不均匀，尤其是泥饼中部的含水量很高，因而泥饼的软硬程度不一，这会增加练泥后的泥料的水分不均匀性，同时会给练泥操作带来困难，过软的泥饼会使真空室发生堵塞，降低真空度；过硬的泥饼不易切碎，增大挤出阻力。生产中，常将压滤后的泥饼用塑料布盖好陈腐一段时间，也可将泥饼中部过软部分去掉。

(2) 泥饼的温度和练泥机室内温度。这两个温度对泥段的质量有很大影响，泥饼温度过低时（特别是冬天），容易造成挤出泥段的开裂；但温度过高也不合适，因水在低压下的沸点降低，如泥段温度过高，则水大量汽化，导致真空度明显降低。一般冬天练泥机室温应在15℃以上，泥饼温度在30℃以上，夏天应用冷泥。

(3) 加料速度。加料速度应根据练泥机容量的大小及泥料的性质等条件而定。如加料过快，真空室容易堵塞，影响真空度；如加料过慢，泥料会产生脱节现象，导致泥段出现层裂和断裂等缺陷，加料速度应适当、均匀。

(4) 真空度。真空度即大气压与真空室的残压之差。控制真空度就是控制真空室内的残压之差。生产上一般控制真空度在0.095~0.097MPa之间。大气压的大小并不是固定不变的。一般夏天的大气压比冬天低，阴天比晴天低，故在夏天，真空度会比冬天稍低。应根据各地的情况适当掌握。影响真空度的因素有：①润滑油的黏度。润滑油过热则发生乳化现象，失去润滑作用，会导致真空度下降，故应勤更换。②真空室堵塞或漏气。③真空泵外壳温度升高，真空泵活塞磨损过大等。

(5) 练泥机的结构。练泥机的结构（主要是螺旋，挤制截面比及机头的直径和长度）对泥段的质量有直接的影响。螺旋叶磨损严重时，距离筒壁之间出现较大的间隙，会导致泥段产生层裂等缺陷。挤制截面比（练泥机螺旋在垂直平面上的投影面积与出口截面积之比）太小时，可出现螺旋形开裂、S形开裂和断裂等；如截面比太大，将引起泥段发热、功率消耗增大、产量下降等。截面比的确定应根据坯料特性、机头及挤制泥段种类（空心或实心）来决定。根据经验，挤制实心泥段时截面比为3~5；挤制空心泥段时截面比为0.5~2.6。

三、成型与干燥