

卫生瓷与 墙地砖配方

王东升 编著

WEISHENGCYU
QIANGDIZHUAN
PEIFANG



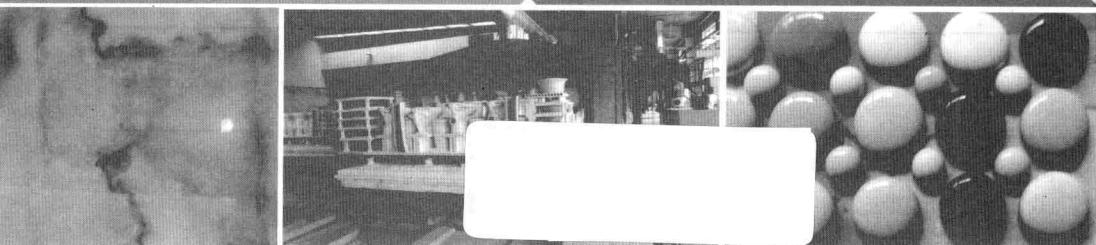
化学工业出版社



卫生瓷与 墙地砖配方

WEISHENGCI YU
QIANGDIZHUAN
PEIFANG

王东升 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共4章：原料部分、卫生陶瓷部分、墙地砖部分、陶瓷色料部分。共收录真实配方300多个，分别介绍各种配方所应用的原料性能、化学分析、泥浆制备、粉料制备，卫生陶瓷坯料、釉料（透明釉、乳浊釉及颜色釉）配方，地砖、陶瓷锦砖、彩色渗透地砖的坯料组成、釉料组成（铅釉、无铅釉、乳浊釉、颜色釉、无光釉、亚光釉、结晶釉、印花釉等），并对各氧化物的呈色知识、色料制作、方法及体会进行说明。

图书在版编目（CIP）数据

卫生瓷与墙地砖配方 / 王东升编著. — 北京 : 化学工业出版社, 2013. 7

ISBN 978-7-122-17341-6

I. ①卫… II. ①王… III. ①卫生陶瓷制品 - 配方②陶瓷地砖 - 配方③陶瓷饰面砖 - 配方 IV. ①TQ174. 76

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2013）第 097594 号

责任编辑：吕佳丽

装帧设计：韩 飞

责任校对：宋 玮

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：北京云浩印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 7 3/4 彩插 2 字数 180 千字

2013 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888(传真：010-64519686) 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：45.00 元

版权所有 违者必究

前　　言

新中国成立后百废待兴，各种陶瓷均得到迅速发展，在产量、质量、花色品种及工艺水平上都得到全面发展，笔者亲身经历了陶瓷的发展历程。20世纪50年代，在唐山缸窑已形成陶瓷生产基地，有大小工厂20~30家。生产的产品品种有日用粗陶、日用细瓷、低压电瓷、耐酸陶瓷、理化用瓷、陶管、耐火砖、垫道砖等。当时生产规模都比较小，都是一厂多品种，专业化生产厂很少。建筑卫生陶瓷与墙地砖虽有小规模生产，但始终未能发展起来。为了满足市场需要，有条件的工厂扩建厂房，窑炉扩大生产，使卫生陶瓷与墙地砖成倍增加。1959年为庆祝中华人民共和国建国10周年，北京兴建十大工程，很多建筑陶瓷是唐山供应的，如卫生陶瓷、墙地砖等。

20世纪60~70年代，陶瓷的生产进入设备不断更新的时期，应用多年的直焰窑、倒焰窑逐步更新改造为隧道窑。以唐山建筑陶瓷厂为例，原来生产卫生瓷应用16座倒焰式圆窑，被逐渐更新为4条隔焰式隧道窑，加上工艺配套，产量由36万件一跃增加到85万件。原来生产釉面砖用14座侧焰式方窑，也逐步更新为4条隧道窑，产量由70万平方米增加到140万平方米。产品、产量均实现了翻番，并大量节省了能耗。

随着产量、质量的提高，花色、品种增加，除国内需要外，还有一部分产品出口，如卫生瓷、白色与颜色釉面砖及陶瓷锦砖等出口多个国家和地区。

改革开放以后，虽然各厂家都增加了产量与品种，但还是无法满足经济建设迅速发展的需要。全国各产区为满足需要，纷纷从国外引进先进设备，以增加产量和品种，缓解供需矛盾。在此期间，唐山建筑陶瓷厂也引进了釉面砖生产线，如大吨位液压机、辊道窑等。

卫生瓷消化吸收立式成形浇注线，使坐便器、面具等产品实现了微压注浆，台式面具、低水箱也成功实现了中压成形，使产量翻番。在窑炉方面，引进和消化吸收了年产量50万~100万件大型节能隧道窑，淘汰了耗能高的隔焰隧道窑。

在陶瓷工业大发展、大更新的时代下，为适应不同产品及工艺的需求，生

产配方也随之更新。把不同时期研制生产的配方及工艺收集、记录下来是非常有意义的。

本书共收入了300多个配方，这些配方大部分是经过生产与实践的，也有一部分是研制成功而作为储备配方也编入书中。本书共分为4章。

第1章原料部分。对各种配方所应用的原料逐一进行概述，并对原料的简易试验方法、原料性能、化学分析、泥浆制备、粉料制备、熔块炉沿革与质量控制等都进行了阐述。

第2章卫生陶瓷部分。包括坯料和釉料（透明釉、乳浊釉及颜色釉）。

第3章墙地砖部分。主要内容有地砖，陶瓷锦砖，彩色渗透地砖，内、外墙砖，其中包括坯料组成与釉料组成。釉种类有透明釉（铅釉和无铅釉）、乳浊釉、颜色釉、无光釉、亚光釉、结晶釉、印花釉及彩色渗花渡等。

第4章陶瓷色料部分。对各氧化物的呈色知识进行概述，并对各种色料制作方法及体会加以说明。

本书是在实际生产中积累起来的，将新、老配方均收入里面，是有参考和应用价值的。如能发挥作用的话，笔者是非常欣慰的。

由于水平有限，书中疏漏之处在所难免，望读者批评指正。

编者

2013年6月

目 录

1 原料部分	1
1.1 坯用原料	1
1.1.1 黏土	1
1.1.2 非塑性原料	4
1.1.3 蜡石与滑石	5
1.1.4 硅灰石与透辉石	5
1.1.5 红黏土与紫页岩	6
1.2 熏用原料	7
1.2.1 方解石、石灰石与白云石	7
1.2.2 萤石与硅氟化钠	7
1.2.3 铅丹 (Pb_3O_4)	7
1.2.4 硼酸与硼砂	7
1.2.5 碳酸钾、硝酸钾及碳酸钠	8
1.2.6 锂化合物	8
1.2.7 碳酸锶	9
1.2.8 氧化锌	9
1.2.9 碳酸钡	9
1.2.10 锆化合物	9
1.2.11 氧化锡	10
1.2.12 氧化钛	10
1.2.13 磷灰石	10
1.2.14 氧化铈	10
1.2.15 氧化铝	10
1.3 泥浆的制备与管理	11
1.3.1 泥浆的概念	11
1.3.2 泥浆性能	11
1.3.3 泥浆性能检测	12
1.3.4 浇注方法逐步更新	12
1.3.5 模型的改进	13
1.3.6 黏土风化与泥料陈腐	13

1.4 粉料的制备	13
1.4.1 传统工艺	13
1.4.2 喷雾干燥工艺	14
1.4.3 干法工艺	15
1.5 熔块釉的制备	16
1.5.1 严格执行原料质量标准	16
1.5.2 原料质量检验	17
1.5.3 原料粉碎	18
1.5.4 混合	18
1.5.5 熔块炉的沿革	19
1.6 熔块熔融温度与质量	23
1.7 釉浆的制备	24
 2 卫生陶瓷部分	25
2.1 坯料	25
2.2 釉料	28
2.2.1 透明釉	28
2.2.2 乳浊釉	30
2.2.3 颜色釉	35
 3 墙地砖部分	44
3.1 坯料	44
3.1.1 地砖	44
3.1.2 外墙砖	47
3.1.3 内墙砖（釉面砖）	48
3.2 釉料	51
3.2.1 透明釉	51
3.2.2 乳浊釉	58
3.2.3 颜色釉	69
 4 陶瓷色料部分	102
4.1 发色元素的基础知识	102
4.1.1 铁的呈色：红、黄、茶、褐、黑	102
4.1.2 铜的呈色：蓝、绿、红	102
4.1.3 钴的呈色：蓝、琉璃色、红、深蓝	102

4.1.4 锰的呈色：褐色、紫、淡红	103
4.1.5 铬的呈色：黄、绿、红、淡红、褪色	103
4.1.6 钒的呈色：黄、绿、蓝、橙	103
4.1.7 镉的呈色：黄、橙、红	103
4.1.8 锡的呈色：黄、灰	103
4.1.9 其他原料	104
4.2 色料配方与工艺方法	104
4.2.1 红色颜料	104
4.2.2 黄色颜料	107
4.2.3 蓝色颜料	109
4.2.4 绿色颜料	110
4.2.5 灰色颜料	111
4.2.6 黑色颜料	112
4.2.7 棕色颜料	112
4.2.8 紫色颜料	113
4.2.9 浅荷色	113
4.2.10 丝网印花色料	113
4.2.11 丝网的制作	115

1 原料部分

本书所列配方中的应用原料非常广泛，除石英、长石、黏土之外，还有碳酸盐原料，如石灰石、方解石、白云石等。釉面砖坯料还应用滑石、蜡石、硅灰石、透辉石等。地砖与外墙砖还应用红黏土、紫页岩等。

釉用原料：透明釉有铅丹、硼砂、硼酸、氧化锌、碳酸钡、碳酸锂等；乳浊釉有：氧化锡、氧化钛、锆英石、磷灰石等化工原料。

卫生瓷成形主要是浇注法，浇注用的泥浆还要引入碳酸钠、水玻璃、腐植酸钠等。墙地砖成形是压制而成，必须制成粉料。

低温釉：为了使溶于水的原料变为不溶，还要制成熔块，颜色釉及色料应用化工原料更广泛，如铁、钛、锰、铬、钴、钒、锡、锆、镨等。将主要原料概述如下。

1.1 坯用原料

1.1.1 黏土

陶瓷产品的成形主要依靠黏土，再加些非塑性原料及熔剂混合配制而成。黏土是起主要作用的。

黏土按成因分类，分为原生黏土和次生黏土；按性质分类，分为软质黏土和硬质黏土。无论哪种黏土在全国各地分布极广，储量丰富。

黏土与煤有伴生的关系，凡是有煤的地区附近均储有黏土，如唐山地区的紫木节、碱矸、碱石、三四节黏土等均产生在煤矿附近，山西地区也是如此。值得一提的山西大同土就产自煤矿里，20世纪50年代初大同土称为煤矸石而扔掉，原东缸窑陶瓷厂原料采购员发现后带回样品，经试验颜色洁白，是生产陶瓷的好原料，首先在面砖坯料中应用，并逐步推广到日用瓷、卫生瓷等品种中。

开始应用大同土时，只雇佣几个工人将大同土挑选出来，其成本就是人工费和运输费，价格非常便宜。由于用户不断增加使得煤矿开始收费，每吨价格还高于煤的价格。煤矿增加了一笔额外收入，陶瓷厂获得了一种好原料，在供应紧张的20世纪60~70年代还成为国家的分配物资。

无论哪种原矿黏土，应用前都要进行验收、化学分析及物理性能测定等。

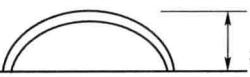
(1) 黏土、高岭土稀释性能试验 将单种黏土和高岭土分别磨细后，选用不同的电解质进行稀释。黏土产地不同，选用的电解质也不一样。北方的黏土一般以碳酸钠为主，加少许水玻璃稀释。中原的黏土以碳酸钠和水玻璃两者混用进行稀释，有的黏土水玻璃占的密度大些，有的高岭土加少许三聚磷酸钠才能稀释，如禹州的碱石单独用碳酸钠和水玻璃稀释均不理想，泥浆成脑状，而以碳酸钠为主加少许三聚磷酸钠稀释性能就很好。禹州地区产的混合毛土（即紫木节）、青研、博爱土及河北章村土，单独用碳酸钠或水玻璃均能稀释。

南方的黏土用碳酸钠均不能稀释，只能用水玻璃才能稀释，而且用量较多，如广东黑泥水玻璃的用量在7‰左右，而广东白泥和水洗龙岩高岭土的用量高达10‰左右，而且有的料加少许三聚磷酸钠稀释才理想。

黏土、高岭土稀释性能试验可以考核出哪种黏土和高岭土用哪种电解质最理想，对调制泥浆很有参考价值。如泥浆出现脑状，即可推测出是哪种黏土或电解质的影响，很快就可以调整过来。

此外，含有白云母的高岭土用哪种电解质均不能稀释，只能燃烧后才可稀释，这种高岭土只能作为熟料应用。

(2) 泥坯的裂纹试验 把调配好的配方磨成泥浆后，注入规格为100mm×20mm×7mm的石膏模型内，泥条脱模后马上用手折弯至开裂为止，测其弯曲度

尺寸。 弯曲度数值越大，泥条性能越好，反之则差。

另一种方法是将泥浆注入工字模型中，形成坯体后将上模揭开，记录泥坯在模型中被拉断的时间，时间长而不断裂，其保水率好，对减少成形开裂是有指导意义的。

应该注意的是此两项试验因受温、湿度及模型干、湿的影响，且干燥速度不一致也对开裂时间有一定影响。总之，这种试验对指导生产很有作用。

(3) 主要黏土、高岭土性能试验 注浆用的黏土、高岭土稀释好，注成泥条干燥好，待测；压制成形用的黏土、高岭土制成粉料压成试块，在设定的温度下烧成，烧出来的试块按所规定的项目进行测定。

① 北方主要黏土、高岭土测试结果见表1-1。

表1-1 北方主要黏土、高岭土测试结果

原料名称\项目	1280℃ (SK)				1320℃ (SK)			
	烧成收缩 /%	近似密度	氧化率 /%	吸水率 /%	烧成收缩 /%	近似相对密度	氧化率 /%	含水率 /%
唐山碱石	11.88	2.78	23.80	11.30	12.0	2.76	24.0	11.40
碱研	13.58	2.64	10.30	4.36	13.87	2.61	6.77	2.79

续表

项目 原料名称	1280℃ (SK)				1320℃ (SK)			
	烧成收缩 /%	近似 密度	氧化率 /%	吸水率 /%	烧成收缩 /%	近似相对 密度	氧化率 /%	含水率 /%
紫木节	11. 89	2. 40	3. 90	1. 69	10. 96	2. 41	4. 39	1. 90
塑县紫木节	9. 39	2. 93	43. 60	26. 20	9. 34	3. 00	43. 60	25. 70
山西大同土	9. 13	2. 76	34. 90	18. 80	9. 32	2. 76	32. 10	17. 20
太原碱研	13. 78	2. 61	19. 90	9. 50	14. 74	2. 60	17. 70	8. 24
本溪滑石	3. 15	2. 93	46. 80	30. 0	3. 85	2. 93	41. 80	24. 50
上虞蜡石	2. 22	2. 54	37. 20	23. 40	1. 77	2. 53	37. 20	23. 4

注：1. 试样为半开压成形。

2. 烧成收缩为全收缩。

②中原黏土、高岭土干燥与烧成性能见表 1-2。

表 1-2 中原黏土、高岭土干燥与烧成性能

原料 名称	干燥收缩 /%	烧成收缩 /%	总收缩 /%	烧失率 /%	吸水率 /%	弯曲型尺寸 /%	烧后 色泽
方山青研	7. 37	10. 31	16. 89	8. 67	0. 04	20. 0	青灰色
博爱研	8. 8	12. 85	20. 50	10. 43	0. 20	18. 3	青白色
碱石	7. 04	12. 03	18. 23	14. 19	12. 59	12. 0	白色
混合毛土	7. 07	12. 79	18. 96	21. 11	9. 10	14. 50	黄白色
章村土	5. 33	10. 25	15. 03	5. 57	0. 45	20. 0	青白色
永城瓷石	4. 64	6. 35	10. 70	11. 87	14. 80	17. 5	黄白色

烧成温度 SK - 7

③南方黏土、高岭土干燥与烧成性能见表 1-3。

表 1-3 南方黏土、高岭土干燥与烧成性能

原料 名称	干燥收缩 /%	烧成收缩 /%	总收缩 /%	烧失率 /%	吸水率 /%	烧后 色泽
德化瓷石	0. 9	11. 7	12. 50	2. 08	0	白色微黄
辽宁塑性黏土	11. 23	10. 55	20. 60	7. 62	1. 02	灰青色
广东黑泥	7. 73	12. 29	19. 07	15. 25	5. 84	黄白色
广东白泥	6. 75	12. 98	18. 85	12. 46	2. 09	—
龙岩水洗高岭土	5. 53	6. 74	11. 90	11. 93	24. 15	纯白

烧成温度 SK - 7

④黏土、高岭土及瓷石类化学成分见表 1-4。

表 1-4 黏土、高岭土及瓷石类化学成分 单位:%

原料名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I. L
苏州土(原矿)	45.28	39.14	0.43	0.27	0.08	0.06	—	—	14.77
苏州土(机选)	50.36	34.16	1.15	0.41	0.48	0.40	SO ₃	0.89	12.61
苏州陶土	47.32	34.34	1.20	1.24	0.41	0.73	SO ₃	0.87	14.19
唐山紫木节	47.42	32.22	1.64	1.0	0.35	1.38	0.37	1.0	15.22
唐山碱研	44.70	36.42	1.09	1.01	0.62	0.89	—	—	15.17
唐山碱石	47.71	37.17	0.80	0.56	0.40	0.35	—	—	13.34
唐山树皮黏土	64.17	22.10	1.83	0.60	—	1.40	1.45	0.10	8.02
唐山四节黏土	64.81	21.95	1.56	0.50	—	1.17	2.19	0.23	7.19
山西大同土	4650	35.84	0.69	0.46	0.42	0.30	—	—	15.44
山西塑县紫木节	41.65	36.85	0.58	0.49	1.26	0.20	0.21	0.15	17.92
山西庙沟研	60.81	75.45	0.63	0.88	0.52	0.33	3.33	0.72	6.95
山西石马沟研	59.66	22.89	0.78	0.89	0.64	3.38	—	—	11.14
河南混合毛土	37.93	28.34	2.63	0.89	3.34	0.46	1.52	0.49	23.69
河南白研	41.27	36.93	3.27	2.60	0.80	0.69	1.95	0.44	12.49
河南青研	61.18	18.15	2.71	1.72	0.69	1.30	5.60	0.70	8.48
河南博爱土	45.62	31.89	0.56	0.88	0.90	1.22	8.33	0.98	10.10
河南永城瓷石	77.61	10.74	0.48	0.51	0.90	0.54	7.28	1.32	1.16
河南禹州碱石	46.49	36.72	0.80	0.42	0.80	0.99	—	0.20	13.83
河北章村土	46.28	36.96	0.15	0.62	0.62	0.51	8.14	0.99	5.39
东北彰武土	76.49	15.08	0.86	0.15	0.10	0.98	2.31	0.10	3.92
东北塑性黏土	61.57	22.61	2.43	0.95	0.39	0.48	1.09	0.25	9.55
福建德化瓷石	77.91	12.22	0.31	0.03	0.34	0.11	4.99	2.28	1.02
福建龙岩水洗高岭土	49.00	36.0	0.35	—	—	—	—	—	14.0
福建介福水洗高岭土	62.97	24.91	0.64	0.04	0.10	0.06	3.67	0.11	7.29
福建大田高岭土	72.54	18.56	0.46	0.07	0.04	0.28	2.40	0.10	4.88
广东黑泥	56.06	27.60	0.74	0.76	0.12	0.28	0.91	0.27	13.23
广东白泥	63.90	23.56	0.98	0.81	0.01	0.01	1.69	0.31	8.62

注: I. L 为烧失量, 书中下同。

1.1.2 非塑性原料

石英、长石、烧料、废品都是非塑性原料, 用在坯料中起减黏作用, 其化学成分见表 1-5。除此之外, 石英还可以降低坯体收缩和变形, 有利于加快干燥并能提高坯体白度。长石是一种熔剂, 高温时它与石英和其他易熔物生成一定数量的玻璃相, 使黏土颗粒与石英颗粒黏结在一起, 形成坯体骨架, 并增加制

品强度。烧料主要是降低收缩和提高坯体白度（如烧大同土），废料的作用主要是降低成本。

表 1-5 石英、长石、烧料化学成分

单位：%

原料名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I. L
内蒙古石英	97.82	1.03	0.17	0.30	0.41	0.30	—	—	0.29
新乐石英	97.93	0.91	0.17	0.11	0.35	0.25	—	—	0.22
河南伊川石英	98.16	0.18	0.10	—	0.48	0.78	—	—	0.25
唐山白砂岩	83.50	10.50	0.60	0.20	—	0.10	2.60	—	2.50
福建石英砂	93.62	3.58	0.30	—	—	0.04	0.67	0.52	0.85
内蒙古钾长石	64.58	18.14	0.19	0.45	0.41	0.15	12.08	3.75	0.44
山西忻州钾长石	64.96	18.71	0.15	0.34	0.99	0.23	11.53	2.39	0.44
山西忻州钠长石	67.96	18.18	0.38	0.15	1.28	0.64	1.59	8.67	0.76
河南伊川钾长石	67.57	16.62	0.25	0.03	0.62	0.89	10.73	3.09	0.49
烧大同土	53.62	44.35	0.27	0.77	0.51	0.48	—	—	—
残素砖料	70.30	22.10	0.48	0.44	1.33	3.89	0.78	0.23	0.12
匣钵熟料	48.65	40.62	1.46	0.96	0.53	6.36	0.73	0.18	0.05

石英和长石除了应用在坯料外，质量好的都应用在釉中。表 1-5 中所列的钾长石和钠长石多为钾钠长石混合物。在自然界中，纯净的钾长石和钠长石是少见的，含钾多者称为钾长石，含钠多者称为钠长石。钠长石的熔点较钾长石为低，所以钾长石比钠长石的应用范围更广泛。

1.1.3 蜡石与滑石

蜡石的化学式为： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。理论组成为：Al₂O₃ 28.30%、SiO₂ 66.70%、H₂O 5%。滑石的化学式为： $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。理论组成为：MgO 31.82%、SiO₂ 63.44%、H₂O 4.74%。虽然两者的成分不同，但物理性质相近，柔软滑腻。叶蜡石是生产釉面砖最好的原料，烧后洁白、收缩小，可使砖的尺寸达到一致。

滑石可作为矿化剂加入坯料中，用量在 2% ~ 10% 之间，烧成后产生固相反应，也可降低坯体收缩，质量好者可作为釉用原料。两者的化学成分见表 1-6。

表 1-6 蜡石与滑石的化学成分

单位：%

原料名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	I. L	合计
上虞蜡石	61.07	31.22	0.20	0.12	—	7.43	100.04
本溪滑石	61.68	0.22	0.10	0.26	32.33	4.94	99.71

1.1.4 硅灰石与透辉石

硅灰石是一种偏硅酸钙矿物，其分子式为 CaO · SiO₂，理论组成为：CaO 48.25%、SiO₂ 51.75%，结构为纤维状或粒状结晶的集合体。硅灰石用于面砖坯料中，具有较小的干燥收缩和烧成收缩，膨胀系数低，热稳定性好。

透辉石的分子式为： $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 。面砖坯料应用的透辉石产自山东福山、莱西等地，其外观呈灰白色，致密，块状，较坚硬，其硬度为 5.5 ~ 6.0，相对密度 3.22，熔点为 1390℃。

由于能源供应紧张，降低制品的烧成温度迫在眉睫，而硅灰石与透辉石是降低制品烧成温度的最佳原料，本书中的硅灰石坯料、透辉石坯料的烧成温度均低于 1100℃，用辊道窑烧成 60min 即可烧出成品，与隧道窑相比可以大量降低能耗。

实践证明：虽然硅灰石坯料有很多优点，但是原矿坚硬，较难破碎，再加上烧成范围窄，不如透辉石坯体。

经过精选加工的特级硅灰石可作为釉料。硅灰石与透辉石的化学成分见表 1-7。

表 1-7 硅灰石与透辉石的化学成分

单位：%

原料名称	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	I L
吉林梨树硅灰石	49.99	—	0.16	—	46.19	0.25	—	—	2.75
特级硅灰石粉	48.41	1.46	0.34	0.04	44.71	1.86	—	—	3.51
山东莱西透辉石	55.00	1.11	0.22	0.07	23.58	18.42	0.01	0.34	0.72
山东福山透辉石	63.05	1.87	0.44	0.15	19.11	14.22	0.40	0.23	0.91

1.1.5 红黏土与紫页岩

红矸子、绿矸子与紫页岩都是生产红色砖的原料，唐山地区、兴隆地区与蔚县都盛产红黏土与紫页岩，而且储量丰富。红地砖、红陶瓦、红坯体外墙砖都应用此料。其化学组成为： SiO_2 50% ~ 63%； Al_2O_3 17% ~ 20%； Fe_2O_3 7% ~ 9%，按此化学组成不用配比，即可用于坯料。如红地砖只用一种红矸子外加点次品，就是理想的配料了。

红黏土、紫页岩含 Fe_2O_3 量都很高，烧成温度也很低，也是节省能源的原料。此坯体在烧成中必须应用氧化焰才能获得鲜艳的红色，如用还原焰烧成使高价铁 (Fe_2O_3) 还原成低价铁 (FeO) 而成为黑红色，成为次品，在烧成中应注意。

应用过的红黏土、紫页岩的化学成分列入表 1-8。

表 1-8 应用过的红黏土、紫页岩的化学成分

单位：%

原料名称	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	I L
唐山红矸子	61.65	20.05	7.56	0.70	0.34	0.63	2.91	0.35	5.08
唐山绿矸子	63.84	16.77	7.43	0.66	0.50	0.90	3.36	0.31	5.38
唐山丰润大松林绿页岩	55.56	20.78	7.05	0.32	0.85	3.79	4.13	0.59	6.68
唐山丰润大松林绿紫页岩	54.52	21.18	8.22	0.76	1.30	3.35	5.19	0.37	5.38
唐山杨古塔紫页岩	56.00	19.51	8.67	0.80	2.18	0.78	4.51	0.63	6.27
唐山杨庄紫矸子	61.08	19.51	7.17	0.86	0.59	0.92	2.80	0.59	6.69
唐山洼里小港土	70.29	13.87	3.64	0.33	1.76	1.47	3.11	2.13	2.98
唐山红黏土	61.08	19.51	7.17	0.86	0.59	0.92	2.86	0.59	6.69

1.2 稀用原料

1.2.1 方解石、石灰石与白云石

方解石与石灰石都是碳酸钙矿物，其分子式为： CaCO_3 。传统的陶瓷釉历来以方解石、石灰石为熔剂， CaCO_3 是釉中的主要成分，原因是其资源丰富，并能得到高纯度的物质，碳酸钙的密度小，能使密度大的原料悬浮在釉浆中。

白云石也常用于釉中，其分子式为 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ，白云石与方解石、石灰石一样在釉中起助熔作用，并能提高釉面的光泽度及透明度，釉中加入白云石比单纯用石灰石和滑石有利。其化学成分见表 1-9。

表 1-9 方解石、石灰石与白云石的化学成分

单位：%

原料名称	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	I. L
唐山石灰石	4.00	0.61	0.22	—	53.59	0.65	40.49
唐山方解石	0.89	0.74	0.07	—	55.40	—	42.62
唐山白云石	1.89	0.71	0.35	0.16	31.44	20.77	44.97
河南神垕方解石	1.22	0.59	0.01	—	53.99	0.60	43.12

1.2.2 萤石与硅氟化钠

萤石也称氟化钙，化学组成为：Ca 51.10%、F 48.90%，在釉中起助熔剂作用，能降低熔块和釉料的熔融温度，同时，萤石又是一种乳浊剂，能提高釉面的白度，但用量不宜过多，过多易使釉面发青，甚至失透，一般用量在 5% 左右。

硅氟化钠 (Na_2SiF_6) 的化学组成为：Na 32.8%、Si 40.4%、F 26.8%，是制造磷酸钙的副产品。硅氟化钠具有毒性，应用时应先制成熔块，因为硅氟化钠的熔点较低，可以降低熔块的温度。

氟化物作助熔剂的效果与硼酸相似，共熔时温度显著降低。由于氟化物易于挥发，因此不能用于高温釉。

1.2.3 铅丹 (Pb_3O_4)

铅丹在釉料中的应用最为广泛，其具有熔融温度低，光泽度好，能增加釉的弹性和烧成范围广等优点。它是配制精陶的主要熔剂，因其具有毒性，近年来为防止铅中毒，都应用无铅釉。特别是餐具类产品因铅溶出量高而影响身体健康，现已应用无铅釉。釉面砖在 20 世纪 60 年代末就淘汰了铅釉，以锆乳浊釉取而代之，彻底解决了铅毒的问题。特殊色料、熔剂、色釉还应用一部分铅丹，因为其生产量少，并无太大伤害。

铅釉对火焰气氛很敏感，如遇还原焰时则还原成金属铅粒，釉面呈灰色或黑色。

1.2.4 硼酸与硼砂

硼酸与硼砂是易熔原料，多用于低温熔块釉与釉上彩颜料。

硼酸 (H_2BO_3 或 $B_2O_3 \cdot 3H_2O$)：相对密度 1.44，当加热到 100~140℃ 时开始分解，随着温度升高，逐渐变为无水硼酐 (B_2O_3)，相对密度 1.85，熔点 577℃。

硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$)：普通硼砂为 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ，其中 Na_2O 16.3%、 B_2O_3 36.5%、 H_2O 47.2%，易溶于水，加热到 120℃ 时分解失去结晶水变为无水硼砂，相对密度 2.367，熔点 74℃。

应用硼酸与硼砂作釉料，其原因是：

- (1) 两种原料熔点都很低，易与其他硅酸盐化合；
- (2) 用量适当时可降低膨胀系数，过量反而增大；
- (3) 能增大折射率，而增强釉面光泽度；
- (4) 可降低釉的熔融温度与黏度，减少析晶倾向；
- (5) 可提高产品的热稳定性；
- (6) 可作为着色氧化物的渗熔剂。

1.2.5 碳酸钾、硝酸钾及碳酸钠

碳酸钾： K_2CO_3 ，分子量 138.2，白色粉末，有潮湿性，熔点 896℃。

硝酸钾： KNO_3 ，分子量 101.1，白色结晶颗粒，熔点 337℃。

碳酸钠： Na_2CO_3 ，分子量 106，白色粉末，熔点 849℃。

钾和钠化合物大部分是水溶性的，用于釉中先制成熔块。上述原料的熔点都很低，可降低熔块的熔融温度，并降低釉的黏度。硝酸钾在玻璃熔池中还能起到氧化和澄清的作用。钠量过多，熔块呈青绿色；钾量多时，熔块才呈白色。钠含量多的釉膨胀系数增大，而降低了釉的弹性，一般少用或不用，用硼砂、长石来代替。

钾与钠的化学性质相似，但其熔融状态和釉的化学机械性质则不大相同，用钾置换釉中的钠光亮度会提高，而膨胀系数也随之降低。

1.2.6 锂化合物

碳酸锂、锂辉石、锂云母、锂长石都属于锂的化合物。

碳酸锂的化学式为 Li_2CO_3 ，外观呈白色粉末，呈碱性，溶于稀酸，微溶于水，其溶解度随温度的升高而减少。相对密度 2.11，熔点 618℃，加热到 1310℃ 分解为 CO_2 和 Li_2O 。

锂辉石的化学式为 $LiAl(SiO_3)_2$ 或 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ，硬度 6.5~7，相对密度 3.03~3.22。新疆产的一级品锂辉石 Li_2O 含量不少于 7%，杂质含量较低： $Fe_2O < 0.5$ ， $MnO < 0.2$ ， $K_2O + Na_2O < 1.5$ ， $P_2O_5 < 1.3$ ，可用于陶瓷釉料及玻璃，也可代替昂贵的碳酸锂。

锂云母的化学式为 $Li_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot SiF_4$ ，外观为玫瑰色、紫色、灰色或黄色。相对密度 2.8~3.3，硬度 2.5~4，熔融温度 1100~1450℃，因其

杂质含量较高，一级品 Fe_2O 含量已达到 3%，用于白釉不够理想。

锂长石：化学式为 $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$ ，硬度 6 ~ 6.5，相对密度 2.3 ~ 2.5，因其 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 含量较高，约 6% ~ 7%， Li_2O 含量较低为 1% 左右，只能作为熔剂使用。

含锂的釉比含钾、钠的釉能更多地熔些石英，并能降低膨胀系数，增强釉的流动性，并降低熔融温度，从而减少烧成时间。

釉中含 (1% ~ 1.5%) Li_2O 可提高釉面的光泽度，并减少针孔缺陷。

1.2.7 碳酸锶

碳酸锶：化学式为 SrCO_3 ，外观呈白色粉末，几乎不溶于水，相对密度 3.70，熔点 1470℃。碳酸锶不溶于水，不必制成熔块，釉中加入少量碳酸锶，可以改善熔融状态，在卫生瓷釉中引入 SrO ，能提高光亮度，增大抗酸性及抗龟裂性。对于色料，尤其是果粉红、铁红能使颜色明快。

锆釉中加入 SrO 可以增大流动性，减少针孔，获得平滑釉面，并能清除釉面的云雾状。

1.2.8 氧化锌

氧化锌 (ZnO) 外观为白色粉末，相对密度 5.5 ~ 5.6，熔融温度 1260℃。氧化锌在釉中是主要成分，起助熔作用，能提高釉面的光泽度、白度、弹性和热稳定性。氧化锌的用量不宜过多，一般用量控制在 10% 左右，过多则要提高温度而影响熔融性，黏度也显著增加，但釉面光泽并不减弱，易产生缩釉缺陷。

氧化锌对制色料是不可缺少的，如蓝色、绿色都离不开氧化锌，特别是铬铝锌红，没有锌的存在就不成粉红色。氧化锌在釉中达到饱和状态时则形成结晶釉。

1.2.9 碳酸钡

碳酸钡 (BaCO_3) 的相对密度 4.275，熔点 1740℃。 BaO 对身体健康有害，制造钡釉时应使用碳酸钡。碳酸钡因反应不够活泼又有耐火性，在釉中的用量不大，用量在 5% ~ 7% 时能得到满意的结果，但常用于无光釉，制成钡长石或熔块。在高温时有较强的助熔作用。

1.2.10 锆化合物

氧化锆 (ZrO_2) 的分子量为 123.2，熔点 2700℃，白色粉末。锆英石 (ZrSiO_4) 的分子量为 183.0，熔点 > 2500℃，白色粉末。氧化锆用于乳浊釉其效果不如氧化锡，如要提高遮盖能力，必须用 ZrO_2 和 TiO_2 ，或 ZrO_2 和 SnO_2 同时使用效果才会好。

由于 SnO_2 和 ZrO_2 的价格较贵，而限制了其应用，目前以锆英石替代。应用锆英石作乳浊剂应注意以下两点。

(1) 锆英石的细度与乳浊度关系很大，当锆英石的细度为 1 ~ 3 μm 或 < 1 μm 时，乳浊效果才理想。实践证实，预先磨细的锆英石 (100h 以上) 与不磨细的