陶瓷工艺学

PROCESSING OF CERAMICS

绪论

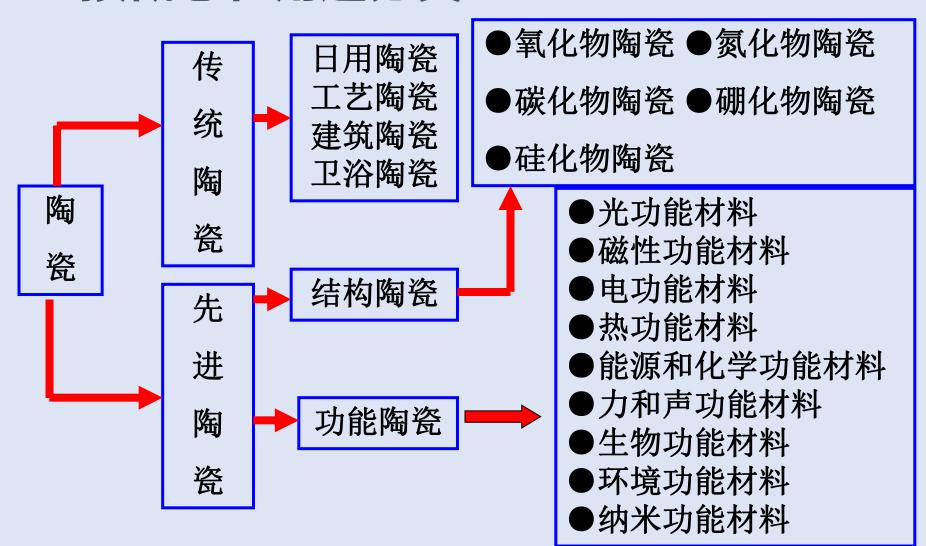
- ❖ 陶瓷的概念
- ❖ 陶瓷的分类及应用
- ◆ 本课程主要内容
- ❖ 陶瓷的发展和进步

一陶瓷的概念

- □"陶瓷"一词还没有十分严格的、为国际所公认的定义。
- □<u>传统陶瓷(conventional ceramics)</u>:指以粘土为主要原料与其他<u>矿物原料</u>经粉碎,混练,<u>成型</u>, <u>烧成</u>等工艺过程制成的各种制品。如陶器,炻器,瓷器(硅酸盐)。
- □现代陶瓷(fine ceramics): 指用生产陶瓷的方法制造的无机非金属固体材料和制品的统称。包括传统的硅酸盐陶瓷与现代的特种陶瓷。

二陶瓷分类、应用

1 按概念和用途分类



二者的区别:

1、用料不同:

特陶很少使用粘土,大多特陶不用粘土。而是使用经过加工的不同纯度的化工原料或合成矿物原料。

- 2、新工艺(工艺突破传统方法)。
- 3、不同的化学组成、显微结构和性质。

共性: 均属无机非金属材料。



2 按陶瓷的基本物理性能分类

表1-1 陶器、炻器和瓷器的基本特征和性质

类别	种类		性质、特	用途举例		
		吸水率(%)	相对密度	颜色	,14.0	
陶器	粗陶器	11~20	1.5~2.0	黄、红、青、黑	砖、瓦、盆、罐等	
	普通陶器	6~14	2.0~2.4	黄、红、灰	日用器皿	
	精陶器	4~12	2.1~2.4	白色或浅色	日用器皿、内墙砖、陈 设品等	
炻器	粗炻器	0~3	1.3~2.4	乳黄、浅褐、紫色	日用器皿、建筑外墙砖、	
	细炻器			白色或浅色	陈设品等	
瓷器	普通瓷器	0~1	2.4~2.6	白色或浅色	日用器皿、卫生洁具、 地砖、电瓷、化学瓷等	
	特种瓷器		>2.6		高频和超高频绝缘材料、 磁性材料、耐高温和高 强度材料、其它功能材 料等	

说明: 分类依据为吸水率。

吸水率,反映陶瓷瓷胎气孔率的大小。

(陶瓷胎体吸水后—陶瓷胎体干重) 100%

吸水率=

陶瓷胎体干重

• 举例: "陶瓷砖"接吸水率可分为五大类:

GB / T4100.1-1999 干压陶瓷砖—第1部分 瓷质砖

 $E \le 0.5 \%$

■ GB / T4100.2-1999 干压陶瓷砖—第2部分 炻瓷砖

0.5% < E < 3%

■ GB / T4100.3-1999 干压陶瓷砖—第3部分 细炻砖

 $3\% < E \le 6\%$

■GB / T4100.4-1999 干压陶瓷砖—第4部分 炻质砖

 $6\% < E \le 10\%$

■GB / T4100.5-1999 干压陶瓷砖—第5部分 陶质砖

E > 10 %

三普通陶瓷(不带釉)的岩相成分

1、晶相(crystalline phase):

(以长石质瓷为例)莫来石,石英,方石英,少量原料残骸,熟料粒。

2、玻璃相(glass phase):

25~70%(少数大于70%)玻璃相少,

只够粘接晶粒, 胎体气孔多。 [陶器]

玻璃相增多,除粘接晶粒外,还填充部分晶粒间隙 胎体气孔减少。[不致密炻器]

玻璃相很多, 胎体几乎无气孔。 [致密炻器, 瓷器]

3、气孔(gas phase)

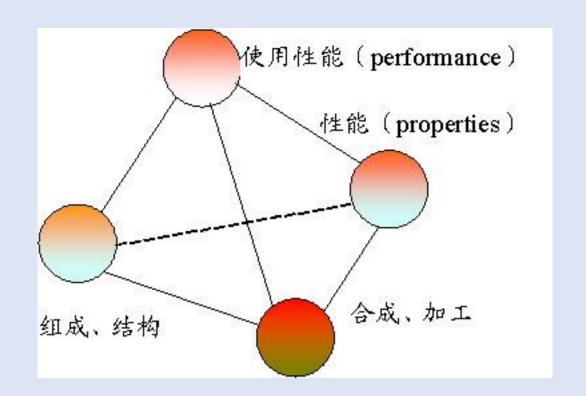
闭气孔:与大气不通,不吸水。

开气孔: 与大气相通, 吸水。气孔率越大, 吸大。

总结:是由晶相,玻璃相,气相构成的不均匀多相系统。



以材料性质-结构-工艺之间的关系为纲,阐明材料的组成,结构与性能的内在联系;讨论工艺方法对产品性能的影响;将技术基础的有关原理与生产工艺,性能控制融合在一起。



五 陶瓷的发展历史

四个时期

- ✓ 无釉陶器时期
- ✓原始瓷器时期
- ✓透明釉时期
- ✓ 半透明胎时期

三个大的飞跃

- ✓釉陶的出现为第一大飞跃(商代)
- ✓不透明釉到透明釉为第二大飞跃(北宋) (汝、定、官、越、钧)
- ✔不透明胎到半透明为第三大飞跃(景德镇)

<u> 陶为世人所共有,瓷为中国所创造</u>

■无釉陶器时期(新石器时期 -- 殷商)

- **1.我国最早的陶器**:公元前8000年,江西万年仙人洞出土的泥质陶,夹砂陶,夹炭陶。烧成温度800-1000℃。
 - 2. 新石器时代晚期:彩陶,黑陶

彩陶代表"仰韶文化",也称"彩陶文化"。黑陶代表"龙山文化",也称"黑陶文化"。烧成温度为1000℃。



3. 殷商时代

开始出现白陶,烧成温度1180℃。殷商晚期的白陶中有极少量的釉陶出现。

釉陶的出现,是陶瓷发展史上的"第一次飞跃"。是制陶技术上的重大成就,为从陶到瓷创造了必要条件。陶瓷的发展进入第二时期。

■原始瓷时期 (殷商 ----东汉)

原始瓷时期除生产无釉陶外,还有大量的釉陶 出现,并形成了南北两大派系。

北方釉陶: 高岭土坯配含铁的高钙石灰釉光泽差。

南方釉陶: 高岭土坯(着色坯)配含铁的高钙石灰釉 釉层特点: 釉层薄,为灰青色,不透明,

光泽差。烧成温度达到1100℃

■透明釉时期(东汉—宋金)

不透明釉到透明釉是陶瓷发展史上的第二大飞跃。

瓷器出现的条件(透明釉出现的条件)

- (1)馒头窑的温度可达1300°C,是瓷器出现的一个条件。
- (2) 开始使用经淘洗的瓷石。瓷石的成分为伊利石, 石英,长石的混合物,瓷石使用是可直接成瓷为第 二个条件。

各窑代表产品的特点

官窑: 北宋在河南开封,南宋在浙江临安(杭州)主要为青釉瓷。

越窑: 在浙江余姚, 秘色瓷(青瓷)。

定窑:北定,河北曲阳,定州。南定,江西景德镇白釉瓷

钧窑:河南禹县。钧红(铜红)釉,窑变花釉,其 特点,颜色不一,变化多,有千钧万变之说。

汝窑:河南临汝。青釉。属乳浊釉,无裂纹。色泽莹润如脂。

■半透明胎配透明釉 (宋—清)

1、景德镇附近的湖田窑,湘湖窑。在北宋时,用 瓷石十高岭土十石英构成胎体,形成半透明胎。

不透明胎到半透明胎是陶瓷发展史上的第三

大飞跃。

- 2、元代出现: 釉上彩(单,双),釉下青花,釉下釉里红,铜红。
 - 3、明代,景德镇成为制瓷中心。
 - 4、清代釉上粉彩,釉下五彩。

六 陶瓷的发展和进步

- •新技术与新工艺的采用:
- ■原料制备:最初采用天然原料,不加任何处理。现在为适应特殊 材料的特殊要求,对原料进行精选,分等级处理,在纯度、粒度、 性质等各方面加以控制。
- ■粉料制备:传统采用半机械,机械球磨,碓打粉磨等粉碎方法。 现在为制备超细粉末(10⁻⁷~10⁻⁹m),采用化学气(液)相沉 淀、溶胶-凝胶法、气流粉碎、超声波粉碎等方法来制备粉体。
- ■成型方法:等静压成型法已不仅用于特种陶瓷,也陆续在电瓷, 日用瓷的生产中使用,注射成型法开始由塑料工业移植到陶瓷工 业中来。

- 施釉:由传统的釉浆浸釉、喷釉、浇釉发展到用釉粉压制施釉、静电施釉等的方法。
- 烧结: 煅烧方法除传统的常压烧结外,气氛烧结、压力烧结(如热压、热等静压)已广泛应用于陶瓷生产之中。

•对陶瓷材料的性能与本质的深入了解:

一些研究材料成分和结构的技术与仪器的出现,促进了人们对陶瓷的认识进入更高的层次。例如可用X-射线荧光分析、电子探针、光电子能谱仪、俄歇能谱仪测得陶瓷中微量成分的种类、浓度、价态及其分布特征。采用X-射线衍射、中子衍射仪测定晶体结构和点阵常数、固体中的缺陷,用光学显微镜、电子显微镜来研究陶瓷烧结体的显微结构。

•新品种的开发:

- ■由于科学技术的推动和需要,也使得能充分利用陶瓷的物理与化学特性开发出许多在高科技领域中应用的功能材料与结构材料。例如工业检测与系统控制用的陶瓷传感器,燃气轮机用的耐高温、高强度、高韧性的陶瓷部件,用作人造骨骼或器官的生物陶瓷等。
- ■由于这些进步,人们掌握了更多陶瓷材料性能、结构与工艺 之间内在联系的信息。为今后发展到根据一定性能要求,进 行结构与工艺设计奠定了基础。

作业:

- 1、陶瓷的概念?
- 2、传统陶瓷和特陶的相同和不同之处?
- 3、陶瓷的分类依据?陶瓷的分类?
- 4、陶瓷发展史的四个阶段和三大飞跃?
- 5、宋代五大名窑及其代表产品?
- 6、普通陶瓷(长石质瓷)的岩相结构?

第一章 原料 主要内容

- ❖ 第一节 原料的分类及要求
- ❖ 第二节 硅质原料
- ◆ 第三节 熔剂性原料
- ❖ 第四节 粘土原料
- ❖ 第五节 辅助原料
- ❖ 第六节 原料处理

第一节 原料的分类及要求

❖ 1.1.1 原料的分类方法

- 根据工艺特性分:可塑性原料,非可塑性原料(瘠性), 熔剂性原料。
- 根据用途分: 坯用原料, 釉用原料, 色料和彩料。
- 根据矿物组成分: 粘土原料, 硅质原料, 长石原料, 钙质原料, 镁质原料。
- 根据原料的获得方式分: 矿物原料, 化工原料。

- 传统陶瓷制品所用原料多为天然矿物原料;陶瓷制品的 性质不仅与工艺过程有关,而且与原料的种类有关。
- 陶瓷制品的性能由瓷胎结构决定,瓷胎结构则由原料的种类和工艺决定。
- 原料的合理选择十分重要。



❖ 1.1.3 对原料的基本要求:

- 质量达标(不是越纯越好)
- 储量要大(保证长期供应)
- 价格合理(不能太贪便宜)
- 性能稳定(稳定压倒一切)
- 运输方便(避免等米下锅)

❖ 1.2.1 石英 —— 二氧化硅 SiO₂

俗称玛瑙、水晶;我们专业接触最多的——硅酸盐专业; 在地壳中的丰度为60%;是最常见的矿物:泥、沙石等多数 是硅酸盐矿物。

- ❖ SiO₂矿物种类
- ❖ SiO₂多晶转变的特性
- ❖ SiO₂在陶瓷生产中的作用
- ❖ 习题



- **❖ 1.2.1** 石英——氧化硅 SiO₂
- ❖ 含SiO₂的矿物种类:

- ▶ 脉石英
- 石英砂
- 砂岩
- 石英岩
- 燧石
- 硅藻土



- **❖ 1.2.1** 石英——氧化硅 SiO₂
- **❖** 全国各地硅质原料举例:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	烧失
山东泰安	99.48	0.36	0.10	/	/	/	痕迹	0.03
湖南长沙	99.50	0.10	0.30	/	/	/	/	/
广东潮安	99.53	0.19	痕迹	/	0.04	/	/	/
内蒙包头	99.79	痕迹	0.06	0.18	/	/	/	0.34
山西闻喜	98.05	/	/	/	0.10	/	/	/

❖ 1.2.1 石英——SiO₂——脉石英

- ▶ 致密结晶态,火成岩。
- ▶ 外观特点: 纯白, 半透明呈油脂
- 光泽,断口呈贝壳状。
- SiO₂>99%, 是生产日用细瓷、
- 釉料的良好原料。
- 比重2.65左右,熔点1700℃以上



❖ 1.2.1 石英——SiO₂——砂岩

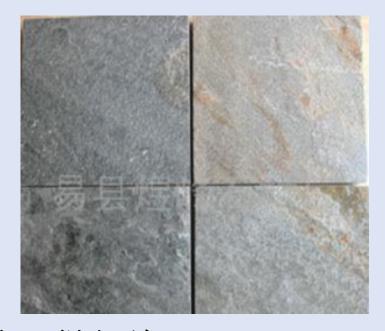
- 碎屑沉积岩,石英颗粒由胶结物结合,根据胶结物不同分为: 物结合,根据胶结物不同分为: 石灰质砂岩,粘土质砂岩,石膏 质砂岩,云母质砂岩,硅质砂岩。
- 陶瓷中仅用: 硅质砂岩。
- SiO₂含量 90~ 95%。



- ❖ 1.2.1 石英——SiO₂——石英岩
- 硅质砂岩经变质作用,石英颗粒再结晶形成的岩石。
- ▶ 外观特点:灰白色,光泽鲜明,断面致密,强度大,

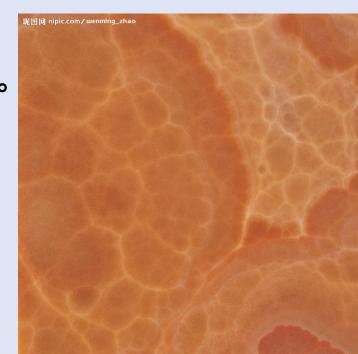
硬度高。

- $SiO_2 > 97\%$.
- 加热晶型转变困难。



用于制作一般陶瓷,质量好的可做细瓷。

- ❖ 1.2.1 石英——SiO₂——燧石
- 隐晶质SiO₂ ,SiO₂ 液经化学沉积在岩石夹层中, 硬度高。
- 陶瓷工业常做研磨材料:砌筑球磨机内衬,研磨体球石用。
- $SiO_2 > 98\%$.



- ❖ 1.2.1 石英——SiO₂——石英砂
- •花岗岩、伟晶岩风化的产物,可简化工艺。
- -杂质多,成分变化波动较大。
- •河床砂用于墙地砖,大缸大生产,可减小其变形。
- ■平潭海砂:大量用于玻璃工业生产。
- *东山海砂:是我国水泥行业的标准砂。

- ❖ 1.2.1 石英——SiO₂——硅藻土
- 溶于水的部分二氧化硅,被微细的硅藻类水生物吸取,沉淀演变而成为含水的非晶质二氧化硅。
- 具有多孔隙。
- 可做绝热材料,多孔陶瓷等。



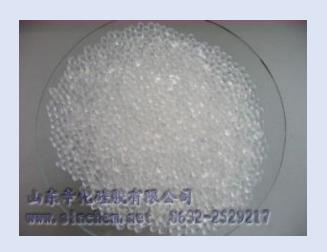
- ❖ 1.2.2 石英——SiO₂—物理性质
- 外观:视其种类不同而异,大多呈乳白色,有的呈灰白色, 半透明状态,断面具有玻璃光泽或脂肪光泽。
- 硬度: 莫氏硬度为7。
- 密度: 晶型不同密度不同,变动范围2.22—2.65。
- 化学稳定性:具有强耐酸侵蚀力(除HF外);与碱作用, 生成可溶性硅酸盐;与碱金属氧化物作用生成硅酸盐与玻璃态物质。
- 熔融温度范围: 1400°C—1770°C, 由SiO₂的形态和杂质含量决定。







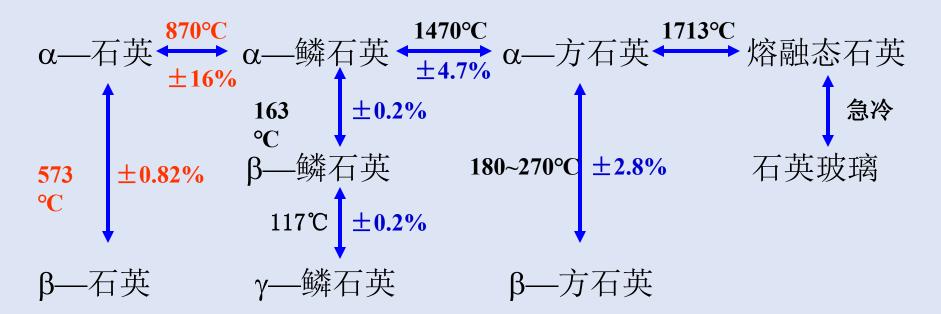








- **❖ 1.2.2 ——SiO₂——多晶转变**
- ❖ 常压下有七种结晶态和一种玻璃态,在一定条件下相互转化:



❖ 1.2.2 ——SiO₂多晶转变的特点

- 高温型的迟缓转化(横向转化或一级转化)

由表面向内部逐步进行,结构变化。因为形成新的稳定 晶型,所以需较高的活化能;转变速度慢;体积变化较大, 所以需较高温度及较长时间。

低温型的迅速转变(纵向转变或二级转变)
 由表及里瞬间同时转化,体积变化小,结构不特殊变化,位移型转变(键之间的角度稍做变动为位移型转变),
 易进行,且转化可逆。

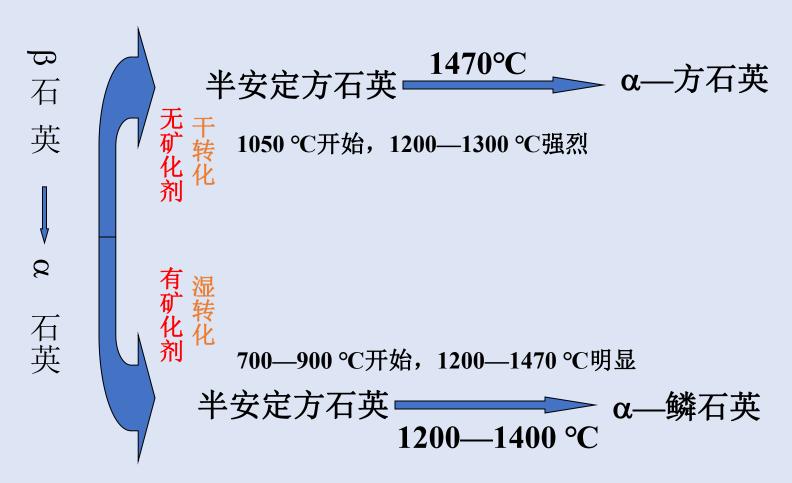
❖ 1.2.2 ——SiO₂多晶转变特性

- 自然界中石英大部分以β—石英存在,很少以鳞石英或方石英的介稳状态存在。
- 石英多晶转变的体积效应:
- 一级转变的体积变化大,但由于其转化速度慢,体积效应小,且在高温下有液相存在,对坯体影响不大。
- 二级转变的体积变化小,但<mark>转化速度快</mark>,瞬间完成,体积效应大,无液相,对坯体影响大,必须严格控制。

- ❖ 1.2.2 ——SiO₂多晶转变特性
- 石英理论晶型转化的基础条件:慢升温,维持晶型转化在 平衡态下进行。
- 陶瓷生产实际转化情况:升温快(快速烧成),无论是否有矿化剂,都经过半安定方石英这一过渡状态,参见实际转化示意图。



❖ 1.2.2 ——SiO₂晶型实际转化示意图



❖ 1.2.2 ——SiO₂晶型实际转变情况

- 实际转化时升温快,常出现过渡状态(半安定方石英) 但无论是否有矿化剂,α—石英的转化过程都经过半安定方 石英阶段。
- 有矿化剂存在时,最终有鳞石英形成,无矿化剂时,最终形成方石英。
- ·矿化剂: RO, R2O; 矿化剂来源: 熔剂性原料。
- 在普通陶瓷生产过程中,石英的转化主要是二级转化,而不是一级转化。
- 实际生产中,由于烧成温度的限制(一般在1300 ℃), 最终 石英以半安定方石英存在,即所说的方石英。

❖ 问题一:为什么普通陶瓷胎体中无鳞石英?

- 矿化剂:游离的钾钠离子矿化作用最强,其次为钙镁离子。但钾钠离子以长石形式加入,钾钠离子与长石结合牢固,起不到矿化剂的作用,所以无鳞石英。当长石和CaO同时加入做矿化剂,CaO取代长石中的钾离子,则钾离子游离出来,起到矿化剂的作用。
- 浓度:由于α—石英→α—鳞石英为析晶过程,必须有一个饱和浓度,而半安定方石英溶解速度大,在陶瓷生产配方范围内难达饱和,不可能形成鳞石英。
- 在陶瓷实际生产过程中,无鳞石英产生的条件,所以在瓷相的显微结构中无鳞石英。

❖ 1.2.3 ——SiO₂在陶瓷生产中的作用

- 烧成前,石英为瘠性料,可调节泥料的可塑性,是生坯水分排出的通道,降低坯体的干燥收缩,增加生坯的渗水性,缩短干燥时间,防止坯体变形;利于施釉。
- 烧成时,石英的加热膨胀可部分抵消坯体的收缩;高温时石英部分溶解于液相,增加熔体的粘度,未溶解的石英颗粒构成坯体的骨架,防止坯体软化变形。
- 可提高坯体的机械强度,透光度,白度。
- 釉料中, SiO₂是玻璃质的主要成分,提高釉料的机械强度,硬度, 耐磨性, 耐化学侵蚀性, 提高釉料的熔融温度与粘度。

- **❖ 1.3.1** 定义与分类
- ■定义: 小于1400°C烧成温度范围内,某一原料本身产生熔体,或与其它原料共熔形成熔体,由于熔体的产生使产品在低温下烧成,具有这一特性的原料叫熔剂性原料。
- ■分类:
- 自熔性熔剂: 在烧成温度下,原料本身自动产生熔体,形成液相。如:长石。
- 共熔性熔剂: 在烧成温度下,不能形成液相,而与其它原料共熔形成熔体。如: 骨灰(骨灰熔点: 1700°C, 但骨灰+石英: 1240°C)

- **❖ 1.3.2**——长石类熔剂
- ■种类: 长石(feldspar)为架状硅酸盐结构,据结构特点分为:
- 钾长石: K₂O•Al₂O₃•6SiO₂
- •钠长石: Na₂O•Al₂O₃•6SiO₂
- 钙长石: CaO•Al₂O₃•2SiO₂
- 钡长石: BaO•Al₂O₃•2SiO₂





- 产状:自然界中,纯的长石较少,共生矿物有:石英,云母,霞石,角闪石。其中云母,角闪石为有害杂质。含石英,霞石的可考虑做原料使用。
- ▶产地:湖南平江,陕西洛南,福建将乐、建宁、仙游。

❖ 1.3.2——长石类熔剂

我国长石资源丰富,分布很广,其化学组成和矿物组成也有很大差别,下表列出了我国几种优质长石的化学组成:

名	称	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O N	a ₂ O ;	烧失	
海城	长石	65.52	18.59	0.40	/	0.58	/	11.80	2.49	0.21	
平江	长石	63.41	19.18	0.17	/	/	0.76	13.97	2.36	0.46	
忻县-	长石	65.66	18.38	0.17	/	/	/	13.37	2.64	0.33	
闻喜-	长石	64.62	19.98	0.17	0.26	0.62	0.32	8.72	4.51	0.35	
理论铒	长石	64.7	18.4					16.9			
理论钠	长石	68.6	19.6						11.8	3	

- ❖ 1.3.2——长石类熔剂——种类
- • 钾长石 KAS₆: 1150±20℃分解为白榴子石,全部熔融,范围

 宽,高温粘度大。
- 钠长石NaAS₆: 1120 ℃开始熔融,粘度低,易变形;
- 钙长石CaAS₂: 熔点高达1550 ℃,熔融范围宽,熔体不透明,机械强度大。
- • 钡长石 BaAS₂: 熔点高达1715 ℃,熔融范围不宽,可人工合成,电学性能好。
- ■混熔特性: 几种基本类型的长石,由于其结构关系,彼此可混合形成共熔体。

❖ 1.3.2——长石类熔剂——互溶特性 钾长石 小于10% 互溶 不互溶 高温互溶低温分离 于10% 互溶 钠长石 钙长石

- ❖ 1.3.2——长石类熔剂——互溶特性
- ■钾长石+钠长石:
- 钾长石和钠长石常以固熔体存在
 钾长石和 钠长石高温互溶, 低温分离;据含量不同,晶体 折射不同;钾钠长石的固熔体,钠长石含量少时形成晶斑;含量 多时,形成条纹。
- 实际生产中,常用的为钾钠长石。所谓的钾长石指以钾长石为主的钾钠长石。所谓的钠长石指以钠长石为主的钾钠长石。
- 钾钠长石的命名方法:

钠长石含量	50 %	透长石	900-950°C
钠长石含量	30%	正长石	650-900°C
钠长石含量	20%	微斜长石	650°C

- ❖ 1.3.2——长石类熔剂——互溶特性
- ■钠长石 + 钙长石:
- 钠长石和钙长石高温下任意比互溶, 低温下也不分离。
- 钠长石和钙长石命名方法:

钠长石 > 90% 钠长石

钙长石 > 90% 钙长石

其余称斜长石。



❖ 1.3.2——长石类熔剂——互溶特性

■钾长石 + 钙长石:

- 钾长石和钙长石的固溶性差,小于10%,在任何温度下几乎不互溶。
- 在实际应用时,钾长石中可引入少量钙长石,可降低钾长石的熔融温度(1150°C→1050°C),所以调整配方时,钾长石中加入少量钙长石,利于降低烧成温度,尤其对于釉,利于釉的熔化和铺展。

❖ 1.3.2——长石类熔剂——物理性质

■钾钠长石(含钾长石较多的)

外观:颜色为肉红色,粉红,个别的为白,灰,浅黄。

密度: 2.56 — 2.59

硬度: 6—6.5

断口呈玻璃光泽,解理清楚。

• 钠钙长石

外观:颜色一般为白色,灰白色。

其它物理性质与钾钠长石相似。

- ❖ 1.3.2——长石类熔剂——熔融特性
 - ■长石在坯料和釉料中做为主要成分,起熔剂的作用。
 - ▶为使坯体既易烧结,又不变形,则希望长石有较低的熔化温度, 较宽的熔化温度范围。
 - ▶为使釉料在坯料烧结温度下成熟,要求釉料具有较高的始熔温度, 较宽的熔融温度范围。
 - 这就要求在烧成过程中,长石既具有良好的熔剂作用(即较高的溶解其它物质的能力),又使熔融液相具有较高粘度(坯体不易变形坍塌;釉料不易流釉)。

❖ 1.3.2——长石类熔剂——熔融特性

熔化温度范围:作为纯的钾钠钙长石有固定的熔点,但实际上常是几种长石的互溶物,加之一些杂质在内,使之无固定熔点,只有一个熔化温度范围:

从以上可以看出:钾长石的始熔温度不是太高,且其熔融温度范围宽,这与钾长石熔融反应有关。

- **❖** 1.3.2——长石类熔剂——熔融特性
 - 粘度差异形成的原因:

KAS6 → KAS4 (白榴石) + SiO₂ (熔体)

1130°C开始软化,在1220°C时分解,白榴石新晶相和二氧化硅熔体的生成使其粘度变大,高温粘度系数变小,不易变形。

钠长石升温,始融温度低于钾长石,无新晶相产生,随温度升高粘度变小,溶解快,易变形。但其对莫来石,石英,粘土,溶解能力大(约为钾长石的1.5倍)溶解速度快(为2~3倍)。所以钠长石利于坯体致密,机械性能和电性能增强,使瓷化程度提高,半透明性提高。

适宜比例: 钾长石: 钠长石=3:1

- ❖ 1.3.2——长石类熔剂——质量要求
 - ■高温粘度和高温粘度系数要求:
 - 一般要求高温粘度大,高温粘度系数小。 对于快速烧成,则高温粘度不应太大。常用钠长石达到低温快 烧的目的。
 - ■组成的要求(国标):

化学组成: %。

	K ₂ O+ Na ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO+ CaO
一级	≥ 11	<4	≤ 0.2	≥ 17	< 2
二级	≥ 1		< 0.5	≥ 17	< 2

❖ 1.3.2——长石类熔剂——质量要求

注意:

- ▶控制钾钠的比例,要求 K_2O : $Na_2O = 4:1~2:1$ 日用瓷 3~4,小而薄的制品比值要大。电瓷 ≈ 3 大而厚的制品要小。
- ▶由于CaO、MgO能明显降低 K-Na长石二元系统熔融温度和高温粘度,对于精细白瓷CaO<1%,原因,钙长石高温体积稳定性差,易变形,所以要严格控制CaO的含量。
- ▶ Fe₂O₃<0.5%可生产高档白瓷。

❖ 1.3.2——长石类熔剂——质量要求

矿物组成的要求:

- ▶ **坯料:** 对于云母含量高的长石坯料,要慎用,禁用。云母不易研磨(片状结构,片层薄),且云母使坯体易炸裂。
- ▶ 釉料:熔块釉中,白云母影响不大,黑云母禁用。黑云母高温时溶解为粘稠液体,且不与长石互溶,而以黑斑独自存在,影响白度。鉴定矿物纯度的方法:长石放如1260℃电炉中烧。

• 物理性能的控制:

熔点的控制,长石的熔化温度<1230 ℃ ,或熔化温度比烧成温度低50-100 ℃ ,保证起助熔作用,熔化温度范围>30-50 ℃

- ❖ 1.3.2——长石类熔剂——作用
 - 在高温下熔融,形成粘稠的玻璃体,是坯料中碱金属氧化物的主要来源,能降低陶瓷坯体组分的熔化温度,利于成瓷和降低烧成温度。
 - ■熔融后的长石熔体能溶解部分高岭土分解产物和石英颗粒;液相中AI₂O₃和SiO₂互相作用,促进莫来石的形成和长大,提高瓷体的机械强度和化学稳定性。
 - ■长石熔体能填充坯体孔隙,减少气孔率,增大致密度,提高坯体机械强度,改善透光性能及电学性能。
 - ●作为瘠性原料,提高坯体渗水性,提高干燥速度,减少坯体的干燥收缩和变形。
 - ■在釉料中做熔剂,形成玻璃相。



* 1.3.3 ——其它熔剂原料

❖长石的代用品:

- •伟晶花岗岩
- 矿物成分:石英,长石及少量的杂质。其中石英的成分波动大。由石英和杂质的含量决定能否使用。
- 一般要求: Fe₂O₃在0.5%以下,碱成分不小于8%,CaO不大于2%,K₂O/Na₂O质量比不小于2;石英: 25%—30%,长石: 60%—70%。

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料
 - ■霞石正长岩
 - ·矿物成分:长石,霞石(Na,K)AlSiO₄,杂质。
 - •特点:
 - 1060 °C开始熔化,随碱含量的不同在1150 —1200 °C范围内波动; K_2O 为主要成分,高温粘度系数小。
 - AI₂O₃的含量比正长石高(一般在23%左右),几乎不含游离石英,且高温下 能溶解石英,所以,熔融后高温粘度大;含铁多,需精选。
 - 结论:适于快烧,且烧成温度范围宽,霞石正长岩代替长石,可使坯体生产烧成时不易沉塌变形,热稳定性好,机械强度高。

- ❖ 1.3.3 ——其它熔剂原料
 - ■酸性玻璃熔岩
 - •矿物成分:属火成玻璃质岩石,主要由玻璃质组成,含 SiO₂、碱金属氧化物较多。一般为65~75%,RO为8~9%。含Fe、Ti等着色氧化物较少。
 - •主要为:珍珠岩,松脂岩,黑曜岩,浮岩。

* 1.3.3 ——其它熔剂原料

▶滑石: Mg硅酸盐类

•化学式: 硅酸镁矿物, 3MgO·4SiO₂·H₂O

•理论组成:

MgO 31.88%, SiO₂ 63.37%, H₂O 4.74%

结 构:单斜晶系,晶体为六方或菱形板状,层间仅以微弱的键力吸引,联系很不牢固,层间极易裂成薄片。常见的有两种形态:粗鳞片状与细鳞片致密块状集合体(块滑石)。

* 1.3.3 ——其它熔剂原料

- ■滑石: Mg硅酸盐类
- 外观:纯滑石为白色,含杂质为淡绿, 浅黄,浅灰,粉红,淡褐。脂肪光泽, 有滑腻感。
- 莫氏硬度为 1, 密度2.7~2.8。
- ·加热时于600°C左右开始脱水,880~970°C范围内完全排除,滑石分解为偏硅酸镁和二氧化硅:

 $3MgO-4SiO_2-H_2O\rightarrow 3$ (MgO-SiO₂) $+SiO_2+H_2O$

• 片状结构不易粉碎,成型时定向排列易开裂,预烧破坏其片状结构:



- * 1.3.3 ——其它熔剂原料
 - ■滑石 —— 作用
 - 熔剂:降低烧成温度,在较低温度下形成液相,促进莫来石的生长,同时扩大烧成温度范围。
 - 提高坯体白度,透明度,机械强度,和热稳定性。
 - 提高釉的弹性,热稳定性,加宽釉的熔融温度范围。
 - 应用:日用瓷,釉面砖,电瓷(滑石瓷),堇青石质陶瓷,或堇青石质窑具。
 - ●产地: 辽宁海城,山东栖霞,广西陆川,江西广丰等。

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料
 - 硅灰石-透辉石-透闪石
 - •化学式:

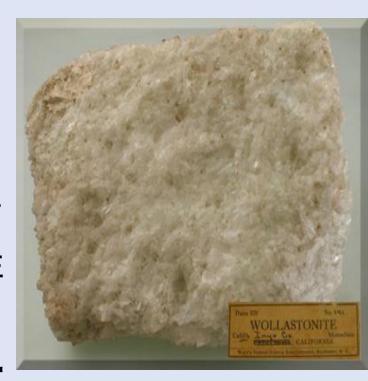
硅灰石- CaO•SiO₂

透辉石- CaO·MgO·2SiO₂

透闪石- Ca₂Mg₅[SI₄O11]₂[OH]₂

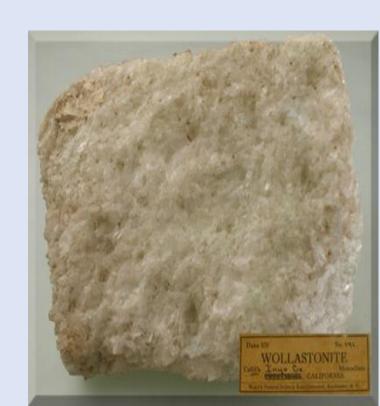


- * 1.3.3 ——其它熔剂原料
 - ■硅灰石
 - •理论组成: CaO48.25%、SiO₂ 51.75%
 - ·结 构:三斜晶系。单晶体板状,片状,集合体为片状,纤维状,块状,柱状。
 - ·应 用: 日用瓷, 釉面砖, 电瓷(滑石瓷), 堇青石质陶瓷,或堇青石质窑具。



- * 1.3.3 ——其它熔剂原料
 - ■硅灰石——在坯体中作用—低温快烧
 - 本身不含挥发分,也不热分解,干燥烧成收缩小,热膨胀系数小,可快速烧成。
 - ·降低烧成温度,节省能耗,高温下可与粘土生成钙长石及方石英(约900-1000°C)。
 - 改善生坯质量,提高产品性能:晶体针状,长柱状,纤维状,成型后晶体呈网状交织,水分可快速干燥,提高生坯强度,反应生成钙长石起增强加固作用,膨胀系数小,提高抗热震性。
 - · 烧成范围窄:易生成钙质玻璃,其粘度随温度升高迅速降低,易使产品变形;可加入 Al_2O_3 , SiO_{2} , ZrO_2 等提高液相粘度,从而扩大烧成范围。
 - · 坯体白度降低: 硅灰石链状结构能固溶Fe, Mn等离子, 但高温相变时, 结构发生了相变, 由链状变为环状, 原来固溶的离子就溶出形成着色氧化物, 造成白度降低。

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料
 - ■透辉石
 - 理论组成: CaO·MgO·2SiO₂
 CaO 25.9%、MgO 18.6%、SiO₂ 55.5%
 - 性 质:熔点1391°C,密度3.3,硬度5~6,玻璃光泽,呈灰、黄、浅绿到深绿等色。
 - •应 用:建筑卫生陶瓷。



- * 1.3.3 ——其它熔剂原料
 - ■透辉石——在坯体中作用—低温快烧
 - 降低烧成温度: 降温幅度150~200℃。
 - 快速烧成:针状、柱状等晶型提供坯体水分快速逸通路,可快速 干燥;不含有机物、结晶水、吸附水等,无明显吸热、放热效应, 不发生快速相变,膨胀系数小,能够快速烧成。
 - ·减少烧成收缩:透辉石质面砖烧成收缩约为0.3%~0.5%,而普通釉面砖的收缩率为1%~1.5%左右。
 - 提高机械强度:透辉石质釉面砖主要以透辉石、石英为骨架,钙长石、方石英及少量的莫来石与玻璃体填充空隙而构成交织结构,因而使制品具有较高的机械强度。
 - 热稳定性好: 坯釉料结合较好。

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料——碳酸盐
- ■主要为含碱土金属的碳酸盐矿物原料,一般做为熔剂使用,在釉料中还可作为无光釉的无光剂。
- ■常用的有:方解石、石灰岩、大理石(CaCO₃),菱镁 矿、苦土(MgCO₃),白云石(CaCO₃·MgCO₃),碳酸 钡(BaCO₃)等碳酸盐矿物或工业纯原料。

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料——碳酸盐
 - ■方解石、石灰石、大理石(CaCO₃)
 - ·化学式: CaCO₃
 - •理论组成: CaO56%, CO₂44%。
 - 产状:无色透明的方解石称冰洲石;石灰石成分与方解石相似,纯度 比方解石差,作用与方解石相同,多为灰白色,灰黑色。在石灰岩洞 中生成的有钟乳石,石笋和石幔;海洋生物遗骸形成软泥状沉积的为 白垩;河流湖泊沉积的称石灰华。

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料——碳酸盐
 - ▶方解石、石灰石、大理石(CaCO₃)
 - ■结构:三方晶系,晶体呈菱面体,有时呈粒状,板状。
 - ■性质:
 - •一般为白色或无色。玻璃光泽,
 - •性脆,硬度3,密度2.6—2.8
 - 高温下(860---970℃)发生分解反应: 850 ℃左右开始分解,放出CO₂,950 ℃剧烈反应:

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料——碳酸盐
 - ▶方解石、石灰石、大理石(CaCO₃)
 - ●作用:
 - 烧成前,瘠性料骨架作用,缩短生坯干燥时间,减少干燥収缩
 - 分解后,熔剂作用。在坯料中,与粘土和石英在较低温度下反应, 缩短烧成时间,提高透明度,使坯釉结合紧密。
 - ・釉料中,提高釉的折射率,从而使光泽度提高,改善透光性。使用不当易乳浊(析晶),单独使用时,在用油或煤做燃料时易引起阴黄,烟熏。

- 4 1.3.3 ——其它熔剂原料——碳酸盐
 - ■菱镁矿、苦土(MgCO₃)
 - ■化学式: MgCO₃
 - ■理论组成: MgO47%, CO₂53%。
 - ■性质:
 - •三方晶系,晶体为菱面体,集合体为粒状,或致密块状。
 - ·颜色由白到灰、黄或肉红。玻璃光泽,脆。硬度4—4.5,比密度 2.9—3.1。
 - 400 ℃开始分解,800 ℃—850 ℃迅速分解。 1100 ℃完全分解。



- * 1.3.3 ——其它熔剂原料——碳酸盐
 - ■菱镁矿、苦土(MgCO₃)
 - •作用:
 - 用菱镁矿部分取代长石,可降低坯料的烧成温度,并减少液相量。
 - 提高坯体的半透明性,机械强度。
 - · 釉料中,加入菱镁矿引入MgO,作用与滑石类似,可加宽釉料的熔融温度范围,改善釉层的弹性,稳定性。
 - 应用:

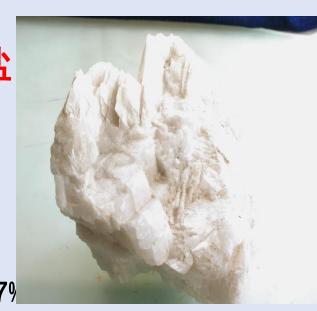
电子工业用的镁质瓷,其他陶瓷坯料很少用,常用滑石引入 MgO。

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料——碳酸盐
 - ■白云石 (CaCO₃·MgCO₃)
 - ■化学式: CaCO₃·MgCO₃,
 - ■理论组成:

CaO 30.4%, MgO 21.9%, CO₂ 47.7%



- 三方晶系,为碳酸钙和碳酸镁的固熔体。单体为菱面体,集合体为粒状,致密块状。
- 一般为灰白色,有时为淡黄,褐,淡绿;玻璃光泽。
- 硬度3.5—4.0。比密度为2.8—2.9,性脆。



- * 1.3.3 ——其它熔剂原料——碳酸盐
 - ■白云石 (CaCO₃·MgCO₃)
 - ■分解:白云石高温下分解成CaO与CO₂

$$\begin{array}{ccc} \mathsf{MgCO_3} & & \mathsf{MgO+CO_2} \\ & & & \mathsf{CaCO_3} & & \mathsf{CaO+CO_2} \end{array}$$

•作用:

•降低烧成温度,促进石英的转化与莫来石的形成,加入 釉中可提高透光性,不易乳浊。

4 1.3.3 ——其它熔剂原料——锂质原料

■种类:

- ■碳酸锂: Li₂CO₃,工业原料
- ■锂云母: LiF·KF·Al₂O₃·3SiO₂ 江西宜春
- ■锂长石(叶长石): Li₂O·Al₂O₃·8SiO₂ 津巴布韦
- ■锂辉石: Li₂O· Al₂O₃· 4SiO_{2,}澳大利亚,新疆可可托海,陕西。
- ●作用: 强熔剂, 膨胀系数很小, 可做耐热陶瓷, 配制低膨胀或负膨胀釉。

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料——锂质原料
 - 锂辉石
 - ·化学式: 锂辉石结构式为LiAI (SiO3) 2
 - •理论组成: Li₂O 8.02%, SiO₂64.58%, Al₂O₃27.4%。
 - •结构: 为单斜晶系,链状结构。晶质粗大,呈长柱状,集合体为板状和致密块状。锂辉石有三种同质多相变体,α、β、γ-锂辉石。其中只有α-锂辉石低温稳定存在,所以自然界中存在的锂辉石为α-锂辉石。
 - ·特性:颜色为浅灰白色,常带有浅绿和黄绿色调。硬度为6.5~7,相对密度为3.13~3.2。

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料——锂质原料
 - ■锂辉石
 - ■加热变化:
 - 锂辉石加热到850 ℃开始由α-锂辉石转变为β-锂辉石。
 - •1000 ℃时转化趋于完全,此时出现亚稳态的γ-锂辉石,
 - •1100 ℃时γ-锂辉石转化为β- 锂辉石
 - 加热到1430 ℃时达到不一致熔融,其中视杂质含量的多少可为
 β— 锂辉石固熔体。

- * 1.3.3 ——其它熔剂原料——锂质原料
 - ■锂云母:
 - •构造式: KLi [Al(OHF)₂] Al(SiO₃)₃,化学组成不定。 又称鳞云母,是一种富含挥发成分的三层型结构的硅酸盐。
 - 锂云母为单斜晶系,晶体呈板状或短柱状,通常以片状或细鳞片状集合体产出。
 - ■外观:颜色为玫瑰色,浅紫色,有时为白色。
 - 特性: 硬度为2.5~4,比密度为2.8~2.9。烧后为黄玉色,于1300 ℃完全熔化。

作业:

- 1、比较钾长石和钠长石的熔融特性。
- 2、长石的作用
- 3、常见的长石代用品



主要内容

- ○成因与分类
- ○粘土的组成
- ○粘土的工艺性质
- ○粘土的加热变化
- ○粘土在陶瓷生产中的作用

right (C) 2000, Galt Technology Inc.

第三节 粘土类原料

1.4 粘土

- 粘土是无机非金属材料制品生产的重要原料之一。 粘土是自然界中硅酸盐岩石(主要是长石)经过长期风化作用而形成的一种疏松的或呈胶状致密的土状或致密块状矿物,是多种微细矿物和杂质的混合体。颗粒微细,多数均小于2μm,晶体有片状、管状、球状及六角鳞片状等。

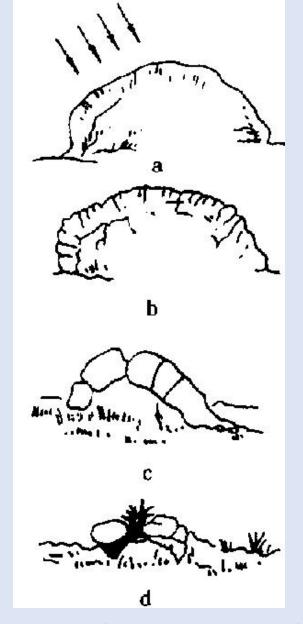
风化作用的类型

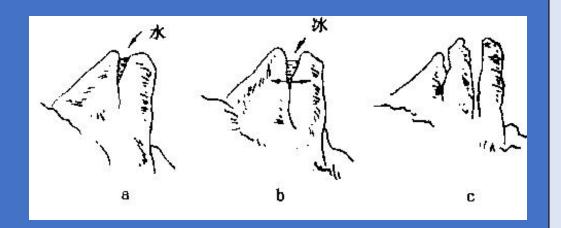
(一)物理风化作用

指使岩石产生物理变化而成为碎屑状态的过程,特点是成分未变。

- 1、主要是温度引起岩石的热力学变化--昼夜温差、冻结。
- 2、盐类结晶的裂胀作用、流水冲刷和磨蚀、风砂磨蚀

产物:颗粒较粗,多偏砂、石砾多,养分不易释放出来。





由于冰的冻结扩大了岩石的裂隙

气温变化引起岩石胀缩不均而崩解过程示意图 a、b、c、d表示风化过程



图 2-19 风蚀柱示意图 (引自河北师范大学主编《普通自然地理》)

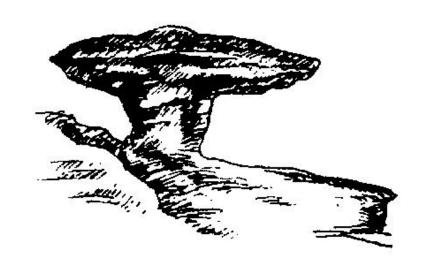


图 2-20 风蚀蘑菇示意图 (引自河北师范大学主编《普通自然地理》)





风蚀

(二) 化学风化作用

指岩石在水和空气(主要是氧气和二氧化碳)的参与下进行的溶解作用、水化作用、水解作用、氧化作用等的总称,特点是岩石可进一步破碎成胶体状微粒,使原生矿物成分发生改变,产生在地表条件下比较稳定的次生矿物。

1、溶解作用

 $CaCO_3+H_2O+CO_2 \rightarrow Ca^{2+}+2HCO_3$



2、水化作用

$$CaSO_4+2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

(硬石膏) (石膏)

$$2Fe_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$$

(赤铁矿) (褐铁矿)

3、水解作用--最基本、最重要

$$2KAlSi_3O_8 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 2SiO_2 + K_2CO_3$$

(正长石) (高岭石) (含水二氧化硅) (钾盐)

$$Ca_2(PO_4) + 2H_2O + 2CO_2 \rightarrow Ca(H_2 PO_4)_2 + 2CaCO_3$$

(磷灰石) (磷酸二氢钙)

4、氧化作用

$$2\text{FeS}_2 + 16\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$

(黄铁矿) (硫酸亚铁)

(三) 生物风化作用

指动物、植物、微生物的生命活动及其分解产物对岩石矿

物的风化作用。

1、根系的挤压;



植物根的机械破坏作用

- 2、地衣、苔藓保蓄水分,加强化学风化;
- 3、呼吸产生的二氧化碳和有机酸,分解矿物等。

1.4.1 ——粘土成因与分类

- ❖ 风化残积型——一次粘土
- ■成因:深层的岩浆岩(花岗岩、伟晶岩、长石岩)在原产地风化后即残留在原地,多成为优质高岭土的矿床,一般称为一次粘土(也称为残留粘土或原生粘土);粘土的产地不同,其成分也有较大波动。
- ●代表: 我国南方的高岭土大多属于此类,如: 江西星子高岭、景德镇大州高岭、龙岩高岭、广东飞天燕等粘土矿。

1.4.1 ——粘土成因与分类

- ❖ 热液蚀变型
- ■成因: 热液作用于母岩所形成的。

热液:高温岩浆冷凝结晶后,残余岩浆含大量挥发分和水分。当温度进一步降低时,水分以液态存在,但其中溶有大量其它化合物。

代表: 苏州阳山、衡阳界碑等地粘土 矿多为热液蚀变型。



1.4.1 ——粘土成因与分类

- ❖ 沉积型——二次粘土
- 成因:风化了的粘土矿物借雨水或风力的迁移作用搬离母岩后,在低洼地方沉积而成的矿床,成为二次粘土(也称为沉积粘土或次生粘土)。
- ■代表: 漳州黑泥、山西紫木节等粘土矿。
- 特点: 杂质多,塑性好,干燥强度大, 收缩大。



❖ 1.4.1 ——粘土的分类

■按成因分:原生粘土(一次粘土) 次生粘土(二次粘土)

两者区别:		化学组成	耐火度	成型性能
	一次粘土	较纯	较高	塑性低
	二次粘土	杂质含量高	较低	塑性高

按可塑性分: 高可塑性粘土——膨润土、球土、木节土 中等可塑性粘土

低可塑性粘土——焦宝石、瓷石、叶蜡石

■按耐火度分:耐火粘土(耐火度 > 1580°C)

难熔粘土(耐火度1350~1580°C)

易熔粘土(耐火度 < 1350°C)

1.4.2 ——粘土的组成(三大组成)

矿物组成

化学组成

颗粒组成



1.4.2 ——粘土的组成

❖ 矿物组成

1.4.2 ——粘土的组成

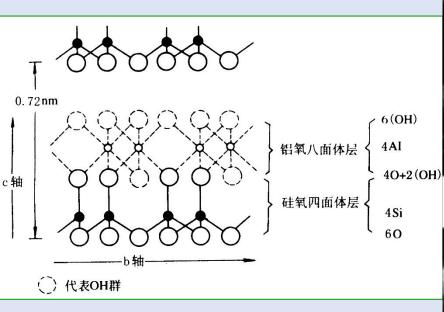
- ❖ 矿物组成——高岭石
- 化学通式: Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O
- "理论组成: Al₂O₃ 39.5%, SiO₂ 46.54%, H₂O 13.96%
- •晶 系:三斜晶系,细分散的晶体,外形呈片状、粒状、杆状,假六方片状。
- 晶体结构式: Al₄ [Si₄O₁₀] (OH)₈, 1:1型层状结构硅酸盐。
 层间以氢键相连,结合力较小,晶体解理完全并缺乏膨胀性。
- 离子吸附与置换: 晶格内部离子很少置换。

高岭石(1:1型矿物)

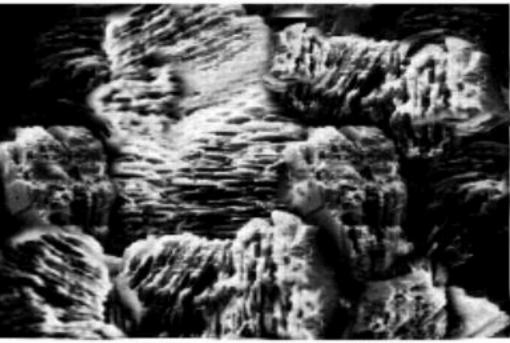
包括: 高岭石、珍珠陶土、迪恺石及埃洛石等

- 特点: (1) 1:1型的晶层结构 单位晶胞的分子式可表示为 $Ai_4Si_4O_{10}$ (OH) 8 。
 - (2) 无膨胀性 两个晶层的层面间产生了键能较强的氢键, 膨胀系数一般小于5%. 高岭石层间距约为0. 72nm。
 - (3) 电荷数量少阳离子交换量只有3-150moles(+) Kg^{-1。}
 - (4) 胶体特性较弱 较粗($0.2-2\mu m$),颗粒的总表面积相 对较小,为 $10-20\times10^3 m^2 kg^{-1}$

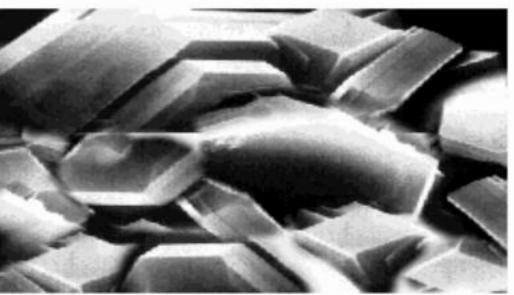
高岭组粘土矿物是南方热带和亚热土壤中普遍而大量存在的粘土矿物,在华北、西北、东北及西藏高原土壤中含量很少。



高岭石的矿物结构



Kaolinite magnified x 1600



Dickite crystals magnified x 9000

- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——多水高岭石(埃洛石)
- 化学通式: Al₂O₃·2SiO₂· nH₂O (n=4~6)
- **=理论组成:** Al₂O₃ 39.5%, SiO₂ 46.54%, H₂O 13.96%。
- 品 系: 单斜晶系或三斜晶系外形常呈微细空管状或卷曲片 状, 其可塑性、结合性比高岭石强, 干燥收缩大。
- 特性:由于层间水的存在,易吸附水化离子与有机物,改善可 塑性;又因层间距增大,层间结合力降低,晶体易变成弯曲 卷状(SEM图)。
- 单斜晶系或三斜晶系外形常呈微细空管状或卷曲片状,其可塑性、结合性比高岭石强,干燥收缩大。

- 1.4.2——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——蒙脱石类(叶腊石)
- ·外 观: 白色,灰白色,因含杂质呈黄、浅红、蓝至绿色。
- ·化学通式: Al₂O₃·4SiO₂·nH₂O(蒙脱石n>2,叶蜡石n=1)
- 系: 单斜晶系,结晶程度差,颗粒极细小,属胶体微粒,故晶体轮廓不清。2:1型层状结构,两端[SiO₄]四面体,中间夹一个[AIO₆]八面体,构成单元层。单元层间靠O键相连,结合力较小,水分子及其它极性分子易进入晶层中间形成层间水,层间水的数量是可变的。

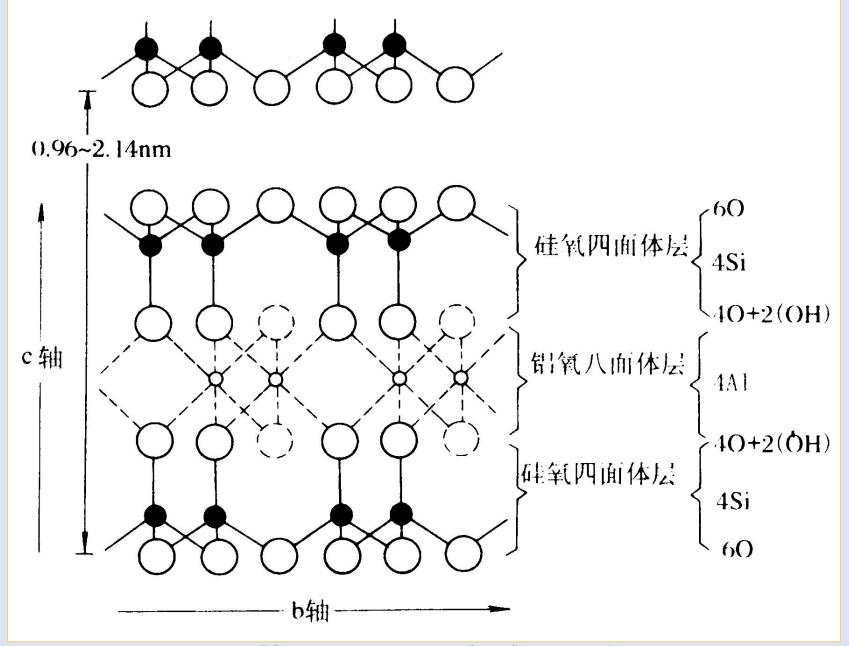
蒙脱石类(2:1型膨胀性矿物

包括:蒙脱石、绿脱石、拜来石、蛭石等。

特征:

- (1)2:1型的晶层结构蒙脱石是其典型代表。单位晶胞的分子式可表示 $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4\cdot nH_2O$ 。
- (2) 胀缩性大 蒙脱石晶层间距变化在0.96-2.14nm之间,蛭 石的膨胀性比蒙脱石小,其晶层间距变化在0.96-1.45nm之间。
 - (3) 电荷数量大 同晶替代现象普遍。
- (4) 胶体特性突出 , 较细(有效直径0.01-1μm), 总表面积为600-800×10³m²kg-1, 且80%是内表面。蛭石一般为400×10³m²kg-1。

蒙脱石组在我国东北、华北和西北地区的土壤中分布较广



蒙托石的矿物结构

- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——蒙脱石类
- 特点一: 蒙脱石显著的特点是能吸收大量的水,体积膨胀,如以蒙脱石为主的膨润土其吸水后体积可膨胀20~30倍,这就是膨润土的名称的由来。
- ■特点二: 离子交换能力强,晶格中的四面体层 S i⁴⁺部分被 A l³⁺、P ⁵⁺置换。八面体层中 A l³⁺被 M g²⁺、F e³⁺、Z n²⁺、L i⁺等 置换,使晶格中电价不平衡。晶层之间吸附阳离子如 C a²⁺、N a⁺等,又增加了蒙脱石的离子交换能力。根据吸附离子不同分为 N a 蒙脱石, C a 蒙脱石。

- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——蒙脱石类
- *特点三: 膨润土可塑性大,触变厚化性强,严重影响泥浆性能。 煅烧时脱水过程长,收缩大,AI₂O₃含量低,又吸附了其它阳 离子,杂质较多。因此烧结温度低,烧后色泽差,会使坯体软 化变形,用量不宜太多,一般在5%左右。
- •特点四: 随外界环境的温度和湿度而变化,引起C轴膨胀与收缩, 因此蒙脱石吸水性强, 吸水后体积膨胀, 容易破裂。颗粒极细, 可塑性强, 干燥后强度大, 干燥收缩也大。

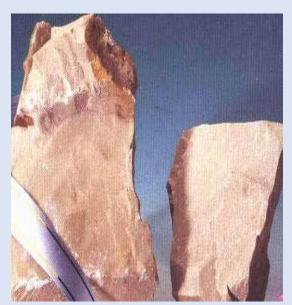
- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——蒙脱石类
- 我国膨润土矿点主要在东部地区: 辽宁黑山膨润土, 河北宣化,浙江宁海粘土,福建连城、武平膨润土等, 地表部分多为 Ca − 膨润土。



- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——叶腊石
- ■化学通式: Al₂O₃·2SiO₂· H₂O
- **型论组成:** Al₂O₃ 28.30%, SiO₂ 66.70%, H₂O 5.00%。
- 系: 单斜晶系, 2:1型层状硅酸盐, 两层[SiO4]四面体中间夹着一层[AlO6]八面体, 层间以范德华力结合, 强度很弱, 但晶格四面体中的Si⁴⁺和[AlO6]八面体中的Al³⁺ 并未被其他阳离子置换, 故不易吸收水分和吸附阳离子。外形多为片状及弯曲状。由于各晶层间结合力弱, 易沿晶层滑动解理, 所以硬度低。

1.4.2 ——粘土的组成

- ❖ 矿物组成——叶腊石
- 外观: 颜色为白色、浅黄或浅灰色。
- 特性: 叶蜡石与蒙脱石结构相似,属热液型粘土,但无可塑性。叶腊石含结晶水较少,总收缩不大,线膨胀系数小,在升温过程中脱水极为缓慢,可做对尺寸要求高的内外墙砖,适于配制快速烧成的陶瓷坯体。
- · 产地: 浙江青田,昌化,福建寿山等地叶腊石较出名。





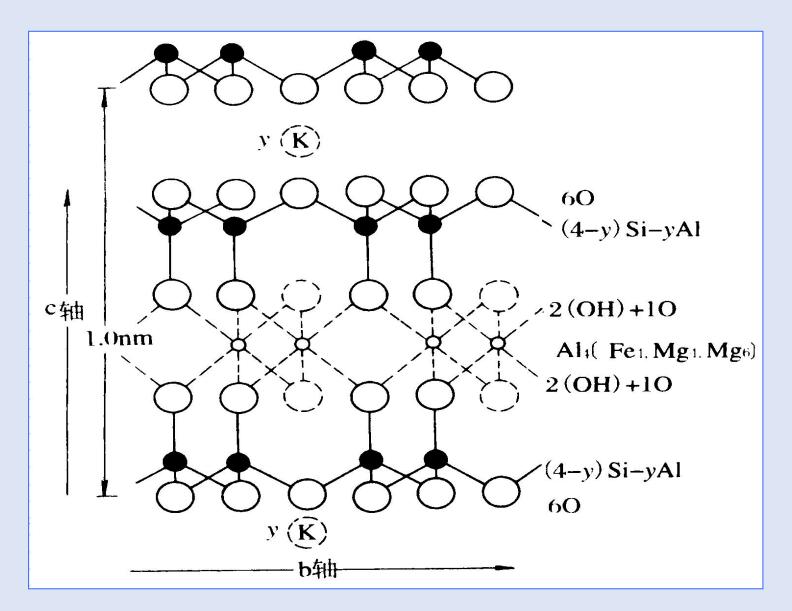
水化云母类(2:1型非膨胀性矿物)

特征:

- (1)2:1型晶层结构伊利石是其主要代表,。分子式为 $K_2(AI\cdot Fe\cdot Mg)_4(SiAI)_80_{20}(OH)_4\cdot nH_20$ 。
- (2) 无膨胀性 在伊利石晶层之间吸附有钾离子,对相邻两晶层产生了很强的键联效果,使晶层不易膨胀,伊利石晶层的间距为1.0nm。
 - (3) 电荷数量较大 20-40Cmoles(+)kg-1。
- (4) 胶体特性一般 总表面积为70-120×10³m²kg⁻¹, 其可塑性、粘结性、粘着性和吸湿性都介于高岭石和蒙脱石之间。

伊利石广泛分布于我国多种土壤中,尤其是华北干旱地区的土壤中含量很高,而南方土壤中含量很低。

伊利石的结构示意图



- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——白云母
- ***化学通式:** K₂O-3AI₂O₃-6SiO₂-2H₂O
- 结构:单斜晶系,抗风化能力强,常与粘土一起沉积下来,强烈风化可水化成水化白云母,伊利石等。



- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——绢云母
- ■特 性: 热液或变质作用形成的细小鳞片状白云母,有 丝绢光泽,故称绢云母。比白云母SiO₂含量高。K₂O含量 比白云母低,而比伊利石高。水含量也介于白云母与伊利石 之间,化学式与白云母一致。 是一种水化不完全的白云母, 是白云母与伊利石之间的过渡产物,能单独成瓷。
- ·产 地: 江西柳家湾、福建南安。

- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——瓷石
- 特性: 绢云母,石英为主要成分,含长石,高岭石等杂质矿物。可塑性不高,结合强度不大,干燥速度快。绢云母起粘土及长石的作用,促进成瓷及烧结。可配制釉料,称为"釉果"或"釉石"。
- ·产 地:景德镇南港瓷石、安徽祁门瓷石、福建德化 瓷石等。

- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——伊利石类 (水云母)
- ·外观: 多呈不规则片状,颜色洁白,黄色,绿色及褐色。
- ■特性: 伊利石类矿物构成的粘土,一般可塑性低,干后强度大,干燥烧成收缩小,烧结温度低,烧结范围窄。
- ▶产地: 我国河北邢台,江西德兴,湘南等地产伊利石较出名。

1.4.2 ——粘土的组成

- ❖ 矿物组成——伊利石类 (水云母)
- ■化学通式: nH₂O{(Al,Mg,Fe)₂[(Si,Al)₄O₁₀](OH)₂}
- •化学组成: ——水化了的白云母,介于高岭石,白云母之间 $K_2O较低$, SiO_2 、MgO、FeO、 H_2O 较高。
- ■结构: 单斜晶系,与蒙脱石结构类似,2:1型层状硅酸盐,但 [SiO4]四面体中 AI³+较蒙脱石多,晶间阳离子常为K+,也有部分被 H+,Na+取代, K+半径大小正好嵌入层间,因此晶格结构 牢固,不发生膨胀。

- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 矿物组成——伊利石类 (水云母)
- ▶ 外观: 多呈不规则片状,颜色洁白,黄色,绿色及褐色。
- 特性: 伊利石类可以看做是白云母风化过程中形成高岭石和蒙脱石的中间产物,转变程度不同,所形成的矿物不同,矿物组成变化较多。伊利石类矿物构成的粘土,一般可塑性低,干后强度大,干燥烧成收缩小,烧结温度低,烧结范围窄。
- ·产地: 我国河北邢台,江西德兴,湘南等地产伊利石较出名。

- 1.4.2 ——粘土的组成
 - ❖ 矿物组成——杂质类
 - ▶ 石英和母岩残渣
 - 碳酸盐和硫酸盐类
 - 铁和钛的化合物
 - 有机杂质



1.4.2 ——粘土的组成

- ❖ 化学组成
- 粘土是一种含水铝硅酸盐的混合物,组成为平均值,一般粘土的化学组成指九项全分析数据: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, I.L. 。对于特殊原料,还要测 MnO, P₂O₅, CO₂, SO₃等。
- 粘土矿物是多种矿物组成的,随各种粘土原料所含的矿物组成不同,杂质含量不同,其化学组成变化很大。
- 粘土的化学组成在生产中有重要的指导意义,根据化学组成,可初步估计出粘土的矿物组成、粘土耐火度的高低、粘土的颜色及工艺性能等。

1.4.2 ——粘土的组成

华联公司粘土

名称	5102	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п.	養量
红西洗泥	49.25	35 35	0.58	0.04	0.1	0.21	1.68	0	1238	99, 59
枯土	70.93	16.88	3.26	0.48	0.05	0.48	2.86	0.14	4.89	99.97
攸县泥	73.6	18.03	0.92	0.16	0	0.15	1.02	0.02	5.87	99.77
益阳泥	73.63	17.54	0.83	0.11	0.09	0.14	2.28	0.43	4.84	99.89
捷东洗泥	50.6	33.83	0.7	0.12	0.03	0.05	2.02	1.05	11.28	99.68
北乡泥	73.21	17.02	1	0.14	0.03	0.07	3 9 2	0.53	4.03	99.95
潜远租资砂	74.36	17.21	0.76	0.12	0.05	0.13	2.09	0.05	5.11	99.88
潜远白陶泥	56.14	28.2	3.49	0.42	0.07	0.23	2.07	0.02	8.88	99.52
新丰泥	51.78	33.32	0.44	0.03	0.01	0.53	2.75	0.02	10.96	99.84
广东洗泥	51.82	33.21	1.11	0.1	0.03	0.2	2.03	0	11.26	99.76
界牌高岭	7121	19.81	0.57	0.06	0.04	0.14	0.3	0.39	7.32	99.84
东湖高岭	69.62	1995	0.75	0.08	0.05	0.16	1.28	1.09	6.96	99.94
新会黑泥	49.27	35 39	0.46	0.03	0.01	0.19	0.75	0.05	13.55	99.7
贵州王	41.77	40.57	0.49	0.04	0	0	0.05	0	16.85	99.77
化海泥	6032	26.36	0.95	0.17	0.1	0.15	132	0.07	10.34	99.78
福建龙岩	53.35	32.31	0.42	0.03	0.02	0.18	4 37	0.11	8.72	99.51

1.4.2 —研究化学组成的意义:

- > 有助判断矿物组成
- ▶估计耐火度
- > 判断烧后呈色
- 一估计成型性能
- >推断烧成时膨胀及气泡产生
- ▶粗算示性分析

1.4.2 ——粘土的组成

❖ 化学组成

粘土的化学组成一定程度上反映其工艺性质,根据粘土的化 学组成可初步判定其质量:

- SiO₂: 含量多——可塑性低——收缩小
- AI₂O₃: 含量高——耐火度高——难于烧结——高岭石类
- K₂O, N_{a2}O: 含量高——烧结温度较低——伊利石类
- Fe₂O₃, TiO₂: 使坯体着色,随含量增加——颜色加深
- CaO、MgO: 降低粘土的耐火度,缩小烧结范围,过量可使坯体起泡
- | L: 有机杂质较多灼减量大,粘土颜色深,吸水性强,

可塑性好,干燥强度大,但收缩也大。

仅从粘土化学组成上判断其性质还是不够的!

1.4.2 ——粘土的组成

- ❖ 颗粒组成
- **定义:** 指粘土中含不同大小颗粒的百分含量。
- 意义:通过颗粒组成的分析,可初步判断工艺性能,颗粒越小,可塑性越大,干燥收缩越大,干燥后强度高,烧结温度低,易变形。
- 可初步判断粘土矿物类型,粘土矿物粒径小于2微米,非粘土矿物大于2微米,多数在10—60 微米。区别相对含量,判断粘土非粘土。判断粘土本身矿物类型,高岭土粗,膨润土细。

- 1.4.2 ——粘土的组成
- ❖ 颗粒组成——测定方法
- 国外:对超细粉体的分级技术研究较早(早在五、六十年代),采用X光透过法、激光法、沉降法先进方法,可以测出0.1~100μm的颗粒,精确度和自动化程度都很高。
- 国内: 大多数陶瓷厂家还仅仅使用筛分法来表示和控制原料的细度,此法只能测定粒径大于40 μ m的大颗粒,较粗糙,精确度不高。

常用颗粒度检测方法的对比

方法或仪器名称	基本原理	测定范围 µm	特点
丝网筛	通过一组筛子将样品分级,称重各粒级,可得 粒度重量累积分布	38~1000	方法简单、快速,可得 平均粒径和粒度分布
移液管法	分散在沉降介质中的样品颗粒,其沉降速度是颗粒大小的函数,通过测定分散体因颗粒沉降 而发生的浓度变化,测定颗粒大小和粒度分布	1~100	仪器便宜,方法简单, 应用广。缺点是测定时 间长,分析、计算德工 作量很大
激光粒度分析仪	根据夫琅和费衍射原理 测定颗粒粒度和粒度分 布	2~176	自动化程度高、操作简 单、测定速度快、重复 性好、可用于在线粒度 分析
X射线透过法	测定因分散浓度变化引 起的浊度变化,测定样 品的粒度分布	0.1~100	自动测定,数据不需处 理便可得到分布曲线, 可用于在线粒度分析

1.4.2 ——粘土的组成

- ❖ 颗粒组成-表示方法
- *统计的表示方法:理论 上粘土的分布是连续的 曲线,据统计的表示方 法,把尺寸分段,做方 框图,连接得分布曲线。

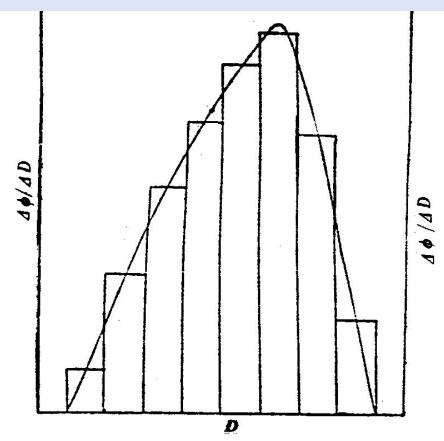
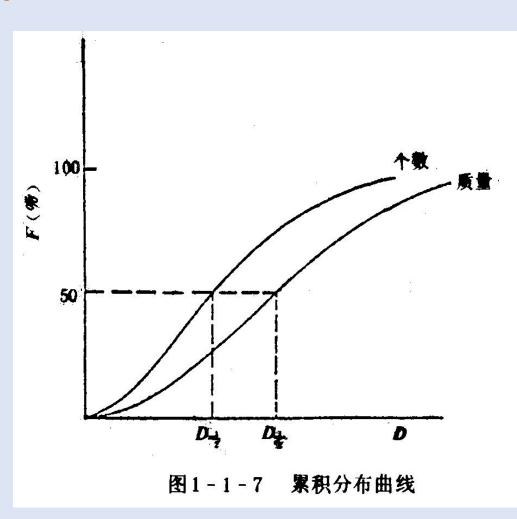


图 1-1-4 粒度间隔相等的矩形图和 频度分布曲线

1.4.2 ——粘土的组成

- ❖ 颗粒组成-表示方法
- 百分比表示方法:某一 粒径的颗粒数量(或重 量)占总数量(或总重 量)的百分比。



1.4.2 ——粘土的组成

表 1-4

粘土质点大小对其物理性质的影响

质点平均直径/ μm		100g 颗粒的表面积/ m²	干燥收缩/%	干燥状态下的强度/ MPa	相对可塑性	
	8. 50	13	0.0	0. 451	无	
	2. 20	392	0.0	1. 37	无	
	1.10	794	0.6	4. 61	4.40	
	0.55	1750	7.8	6. 28	6.30	
	0.45	2710	10.0	12. 75	7. 60	
	0.28	3880	23. 0	29. 03	8. 20	
NEAR	0.14	7100	30.5	44. 92	10. 20	

- 1.4.3 ——粘土的工艺性质
- 〇粘土的工艺性质一(非常重要)
 - ▶可塑性
 - ▶结合性
 - > 离子交换性
 - ▶触变性
 - 一干燥收缩和烧成收缩
 - > 烧结温度和烧结温度范围
 - ▶耐火度

***1.4.3** ——粘土的工艺性质

* 可塑性

- ■定义: 粘土—水系统形成泥团,在外力作用下泥团发生变形,形变过程中坯泥不开裂,外力解除后,能维持形变,不因自重和振动再发生形变,这种现象称为可塑性。
- ■表示方法:可塑性指数,可塑性指标。

1.4.3 ——粘土的工艺性质

- ▶可塑性指数: W: W=W₂-W₁ (液限与塑限之差)
- 塑限W₁——粘土或(坯料)由粉末状态进入塑性状态时的含水量。反映粘土被水润湿后,形成水化膜,使粘土颗粒能相对滑动而出现可塑性的含水量。塑限高,表明粘土颗粒的水化膜厚,工作水分高,但干燥收缩也大。
- •液限W₂——粘土或(坯料)由粉末状态进入流动状态时的含水量。反映粘土颗粒与水分子亲和力的大小。W₂上升表明颗粒很细,在水中分散度大,不易干燥,湿坯强度低。
- ·W降低——泥浆触变厚化度大,渗水性强,便于压滤榨泥。

1.4.3 ——粘土的工艺性质

▶可塑性指标

- <mark>可塑性指标:</mark> 在工作水分下,粘土(或坯料)受外力作用最初 出现裂纹时应力与应变的乘积。
- 根据粘上可塑指数或可塑指标大小可将其分为以下几类:
- 强塑性粘土: 指数>15或指标>3.6
- 中塑性粘土: 指数 7~15, 指标 2.5~3.6
- 弱塑性粘土: 指数 1~ 7, 指标 <2.5
- 非塑性粘土: 指数<1。

1.4.3 ——粘土的工艺性质

□影响可塑性的因素

- > 液相的类型
- > 液相的加入量
- > 温度。温度升高,可塑性降低。
- ▶ 矿物类型。蒙脱石>二次高岭石>伊利石>一次高岭石
- 粒度分布及形状。
- > 电解质
- > 有机物



1.4.3 ——粘土的工艺性质

□提高可塑性的措施

- > 淘洗
- > 陈腐
- > 真空练泥

- > 增塑剂
- > 加入高可塑性粘土

□降低可塑性的措施

- 加入非可塑性粘土
- > 煅烧部分粘土

1.4.3 ——粘土的工艺性质

❖ 结合性

- ■定义: 粘土的结合性是指粘土能够结合非塑性原料而形成良好的可塑泥团,并且有一定干燥强度的能力。
- 粘土的结合性由其结合瘠性料的结合力的大小来衡量,而结合力的大小又与粘土矿物的种类、结构等因素有关。
- ■一般而言,可塑性强的粘土其结合力也大。

1.4.3 ——粘土的工艺性质

- 指标:实验室中粘土的结合力通常以能够形成可塑泥团时所加入标准石英砂(颗粒组成为:0.25~0.15mm70%,0.15~0.09mm 30%)的数量及干后抗折强度来反映。
- ■一般加砂量 > 50%为结合力强的粘土,加砂量在25% ~ 50%为中等结合力粘土,加砂量 < 20%为结合力弱的粘土。

1.4.3 ——粘土的工艺性质

- ❖ 离子交换性
- •起因: 粘土颗粒带电荷,来源于Si⁴⁺被Al^{3+,}Fe²⁺等置换以及边缘断键,而出现负电荷。
- 表示方法: 离子交换能力用交换容量来表示, 100g粘土所 吸附能够交换的阳离子或阴离子的量,单位: mol / 100g。

1.4.3 ——粘土的工艺性质

■ 交换容量大小:

左边交换右边

- \rightarrow H>Al³⁺>Ba²⁺>Sr²⁺>Ca²⁺>Mg²⁺>NH⁴⁺>K⁺>Na⁺>Li⁺
- \rightarrow OH->CO₃²->P₂O₇⁴->CNS->I->Br->CI->NO₃->F->SO₄²-

表 1-5

不同粘土的离子交换容量

单位: ×10⁻¹mmol/g

	吸附离	子种类	粘土种类	吸附离子种类		
粘土种类	阳离子	阴离子		阳离子	阴离子	
高岭土	3~9	_	伊利石类粘土	10~40		
高岭土类粘土	9~20	7~20	叙永土	15~40	-	
			膨润土	40~150	20~50	

1.4.3 ——粘土的工艺性质

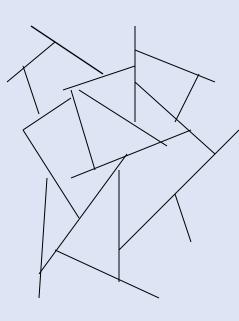
- ■影响离子交换能力的因素:
- •离子性质;
- *粘土矿物的种类和有序度及分散度,有序度高则交换 能力差;
- 有机物质的含量和粘土矿物结晶程度,一些活性基因-OH,-COOH具有吸附阳离子的能力。结晶程度差,交换能力强。

1.4.3 ——粘土的工艺性质

- * 触变性
- ■定义: 粘土泥浆或可塑泥团受到振动或搅拌时,粘度会降低而流动性增加静置后能恢复原来状态。反之,相同泥浆放置一段时间后,在维持原有水分的情况下会增加粘度,出现变稠和固化现象,上述现象可重复无数次,统称为触变性。
- ■触变性与生产的关系?

1.4.3 ——粘土的工艺性质

■产生触变性的原因:由于粘土片状颗粒的活性边 面上尚残留少量电荷未被完全中和,以致形成局 部边一边或边一面结合,使粘土颗粒之间常组成 封闭的网络状结构。这时, 泥料中的大量的自由 水被分隔和封闭在网络的空隙中, 使整个粘土-水系统好像水分减少,粘度增加,变稠及固化现 象,但这样的网络状结构是疏松和不稳定的,当 稍有剪切力的作用或振动时,网络即被破坏,又 呈流动状态。



1.4.3 ——粘土的工艺性质

厚化系数

- ■泥浆厚化系统: 触变厚化现象可以用泥浆粘度变化之 比或剪切应力变化的百分数来表示。
- ■泥浆厚化系数 = τ 30min / τ 30s
 - τ 30min——100ml泥浆静置30分钟后由恩式粘度计中流出的时间
 - τ 30s——— 100ml泥浆静置30秒钟后由恩式粘度计中流出的时间

1.4.3 ——粘土的工艺性质

- ❖ 触变性——厚化系数
- ■可塑泥团的厚化系数为静置一段时间后,球体或锥体压入泥团 达一定深度时剪切强度增加的百分数。
- ■泥料厚化系数 = (P_n-P₀) / P₀×100%
 - P₀——泥团开始承受的负荷g
 - P_n——泥团静置一定时间后,球体或圆锥体压力相同深度时,泥团承 受的负荷g
- 泥料触变性随时间变化不均匀,开始粘度增加快,以后慢。

1.4.3 ——粘土的工艺性质

□影响触变性的因素

- ▶粘土的矿物组成
- >颗粒大小及形状
- ▶水分含量
- > 使用电解质种类与用量
- >泥料温度

1.4.3 ——粘土的工艺性质

- * 收缩
- ■原因:泥团中的结合水,粘土颗粒的水化膜水分排出,使颗粒靠拢。
- ■收缩对产品性能及模型设计的影响:
- ■影响因素:收缩情况与组成,含水量,阳离子交换能力,细度及其它工艺性质有关。
- ■表示方法:线收缩率S_L与体积收缩S_V率。

- 1.4.3 ——粘土的工艺性质
- ❖ 收缩
- ■线收缩率: $S_L = (L_0 L_1) / L_0 \times 100\%$
 - L₀——试样成型后的原始尺寸长度
 - L₁——试样干燥后或烧成后的长度
- ■体积收缩率: $S_V = (V_0 V_1) / V_0 \times 100\%$
 - V_0 ——试样成型后的原始体积
 - V_1 ——试样干燥后或烧成后的体积

1.4.3 ——粘土的工艺性质

- * 收缩
- ■线收缩与体积收缩的关系式为: $S_1 = (1 \sqrt[3]{1 \frac{S_2}{100}}) \times 100\%$
- ■由于干燥收缩以成型后试样的长度为标准,烧成线收缩以烧成后试样的长度为基准,因此总收缩S_t并不等于干燥线收缩S_{Ld}与烧成线收缩S_{Lf}之和。
- ■干燥线收缩与烧成线收缩之间的关系:

$$S_{Lf} = (S_t - S_{Ld}) / (100 - S_{Ld}) \times 100\%$$

1.4.3 ——粘土的工艺性质

烧结性及耐火度

- ■原因: 粘土加热过程中发生一系列的物理和化学变化。 脱水、分解、析晶等较复杂的过程,是制品烧成的基本理论。(没有固定熔点)
- ■耐火度: 表征粘土原料抵抗高温作用不致融化的性能指标。
- ■表示方法:

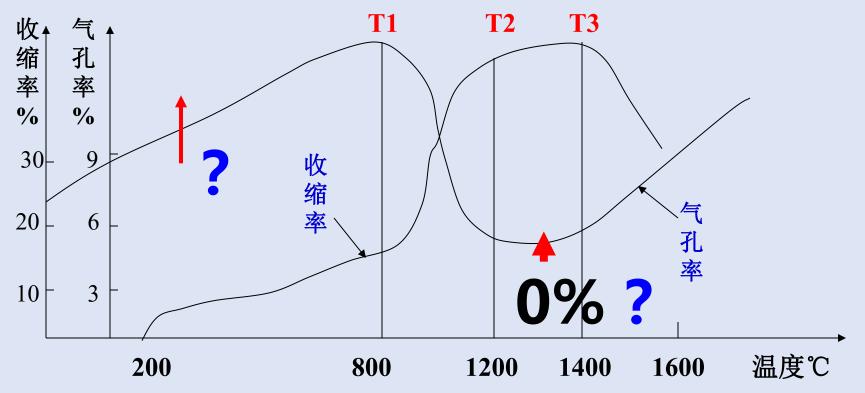
- 烧结性: 气孔率、吸水率、体积密度、收缩率
- 耐火度: 三角锥

* 1.4.3 ——粘土工艺性质——烧结性

T1: 开始烧结温度。开始出现液相,气孔率明显下降,收缩急剧增加。

T2: 烧结温度,液相达到一定的数量,收缩达最大,气孔率降到最低。

T3: 软化温度, 随温度升高, 液相继续增加, 开始变形, 气孔率、收缩率反常



1.4.3 ——粘土的工艺性质

烧结性及耐火度

- ■烧结变化过程:
- T₁——气孔率明显减小,体积剧烈收缩,温度超过800℃。
- T₂——温度继续升高,液相有一定数量并填充于气孔中,开口气孔降至最低,收缩率达最大。此时试样致密度最高。
- T₃——温度继续升高,液相不断变多,以致不能维持试样原有形状而发生变形这种情况的最低温度。
- T₂ ~ T₃ 烧结范围。

1.4.3 ——粘土的工艺性质



烧结性及耐火度——耐火度测定方法

三角锥法:将一定细度的粘土原料(<0.2mm)制成一个等边截头三角锥(上底2mm,下底8mm,高30mm,截面正三角形)干燥后,在一定升温制度下,测出三角锥的顶端软化下弯至锥底平面时的温度)。

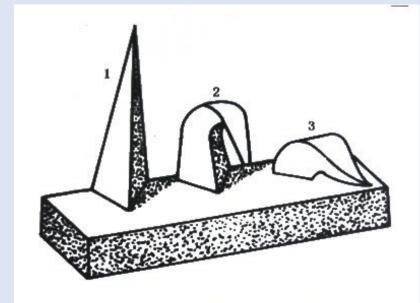


图 1-8 试样的耐火度测定 1 一熔融开始之前 2 一开始熔融,顶端触及底座,到达耐火度 3 一高于耐火度的温度下全部熔融

1.4.3 ——粘土的工艺性质



烧结性及耐火度——耐火度测定方法

• 计算法: 耐火度也可根据粘土的化学成分进行近似计算:

$$T_{\text{mid}} = (360 + Al_2O_3 - RO)/0.228$$

$$T_{\text{RR}} = (360 + Al_2O_3 - RO)/_{0.288}$$

1.4.4 ——粘土的加热变化

粘土加热过程中发生一系列的物理和化学变化。 脱水、分解、析晶等较复杂的过程,是制品烧成的基本理论。

1.4.4 ——粘土的加热变化

- **➢脱水阶段:**室温-200℃, 400-650℃
- 化学变化 $AS_2 \cdot 2H_2O AS_2$ (偏高岭) $+2H_2O$
- 物理变化: 体积收缩, 失重, 气孔率增大。
- ▶分解阶段: 650-950°C

化学变化:有机物氧化,碳酸盐分解。

物理变化: 体积收缩大, 气孔率增大, 失重大。

- ▶析晶过程阶段(脱水后继续转化的阶段): 925-1000 °C 开始有液相出现,伴有化学反应。

1.4.4 ——粘土的加热变化

✓1050-1300℃ 莫来石化阶段:

化学变化:

3A2S3→ 2[A3S2]+SiO₂ (犬齿状方石英)

✓1300 -1400 ℃ 稳定阶段

[A3S2] —— A3S2 形成莫来石块,为针状,粒状。

✓大于1400 ℃, 莫来石, 方石英, 未完全转化的铝硅尖晶石 开始熔融, 液相量增加, 既粘土熔融。在1400℃左右, 熔体粘度 基本保持不变。

- ❖ 1.4.4——粘土在陶瓷生产中的作用
 - □赋予泥坯的可塑性;
 - □使注浆料与釉料具有悬浮性和稳定性;
 - □在坯料中结合其它瘠性原料,使具有一定干坯强度及 最大堆积密度:
 - 口是瓷坯中 Al_2O_3 的主要来源,也是烧成时生成莫来石晶体的主要来源。

作业:

- 1、粘土在陶瓷坯料中的作用。
- 2、粘土在陶瓷釉料中的作用
- 3、分析粘土的组成和性能,通常从哪三方面来分析,为什么?
- 4、影响可塑性和触变性的原因。
- 5、粘土在加热过程中的物理和化学变化



- ❖ 1.5.1 —— 工业氧化铝
- **外观特点**: 白色,松散的粉状晶体,许多微晶体组成的多孔球 状集合体。
- 主晶相: γ Al_2O_3 及少量的α- Al_2O_3 和极少量的β- Al_2O_3 。
- 主要杂质: SiO₂、Fe₂O₃、Na₂O等。
- 平均粒径: 40~70µm, 气孔率达50%。
- 来源: 经天然铝土矿和高岭土经化学处理而得的工业原料。

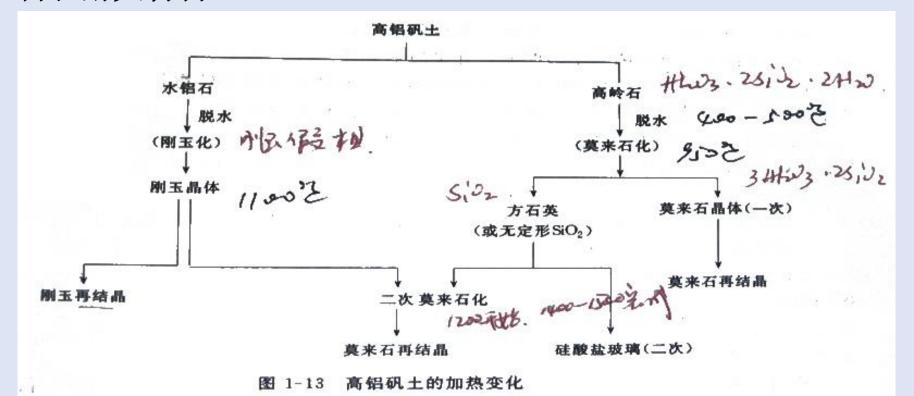
■
$$\gamma$$
- Al_2O_3 (低温形态) $\xrightarrow{950 \sim 1500 \circ C}$ α- Al_2O_3 (高温形态)。

- 外观:又称铝土矿,由铝的氢氧化物—一水硬铝石、一水软铝石和三水铝石三种矿物组成(化学沉积岩)。常含高岭石、绿泥石、赤铁矿、水云母、石英等杂质,并为呈胶状态的含水氧化铁、含水铝硅酸盐、蛋白石等矿物质所胶结。因胶结物质不同,铝土矿颜色变化较大,自淡灰白、灰褐到黑色,有时有红色斑点。
- ■产地:河南巩县,贵州。
- ■组成: 化学成分变化较大,一般含Al₂O₃: 40 ~ 75%, SiO₂: 1 ~ 2%, Fe₂O₃: 0 ~ 37%, TiO₂: 1 ~ 8.5%, H₂O: 8 ~ 8.5%。

◆ 1.5.1——高铝矾土 (bauxite)

性质: 隐晶质结构,密度约2.5;吸水性小,具粗糙感。

用途: 提炼金属铝的重要矿石,可作人工磨料、矾土水泥原料和耐火材料。



- 外观:又名锆石,风信子石,曲晶石;纯净者无色,常 染成黄、橙、褐等颜色,具有金属光泽。
- 分子式: ZrSiO_{4。}
- 化学组成: ZrO₂: 67.1%, SiO₂: 32.9%。
- **晶系**: 四方晶系,晶体呈短柱状,通常由四方柱和四方 双锥组成聚形。
- 物性: 硬度7~8, 比重4.6~4.7, 性脆, 熔点2430°C。
- 用途: 釉料乳浊剂,提高釉的化学稳定性。

- **◆ 1.5.3** ——TiO₂的主要晶型
 - 金红石: 最稳定,四方晶系,优良的电性能,——将在特种陶瓷中单独介绍金红石瓷(rutile ceramics)。

锐钛石:四方晶系 ^{915℃} 金红石一些熔剂如水,有机熔剂可降低转化温度400℃左右即可转化。

板钛矿:斜方晶系,亚稳相,也可以转化为金红石,熔剂 如钒酸等存在可降低转化为金红石的温度。

- **❖ 1.5.3** ——TiO₂在陶瓷生产中的作用
 - 特种陶瓷领域,用做电容器陶瓷及半导体陶瓷的原料。
 - 普通陶瓷领域做坯料着色剂——象牙黄瓷。
 - 在其他陶瓷原料中的TiO₂一般被视为有害杂质,在还原 气氛条件下呈现暗淡的土灰色。
 - 低温乳浊釉 一钛乳浊釉。



* 1.5.3 — 含PbO的原料种类

■ 铅丹,红丹: Pb₃O₄, PbO与PbO₂的混合物

$$2 \text{ Pb}_3\text{O}_4 \xrightarrow{500^{\circ}\text{C}} 6 \text{ PbO} + \text{O}_2$$

生成的PbO为新生态,化学活性大,易和其它物质结合,降低反应温度,同时生成的 O_2 可防止PbO自身还原,用铅丹配釉时 O_2 使 釉料熔融的更均匀,因此多用作低温釉料及釉上彩的熔剂。

有毒

- **黄丹, 密佗僧: PbO**, 斜方_\ 高温下发挥性高,易被还原为Pb 四方 \ 四方 \ 需在氧化气氛下烧。
- 黑铅: Pb₂O过度态。
- 铅白(碱式碳酸铅):

* 1.5.3 — PbO的作用

- 低温釉料,釉上彩的熔剂,压电陶瓷的原料
- 釉料熔剂: 是传统釉料的助熔剂,增加高温流动性,扩大釉熔融范围,提高釉面光泽,改善釉面的弹性和热稳定性。
- 色料: 促进发色,

❖ 注意: 铅丹有毒,且易沉淀,一般要求先制成熔快后使用。

- * 1.5.4 ZnO
- 来源:人工制造,外观呈微黄或白色粉末,俗称锌白。
- 用途:
- 用于中温、高温釉中,扩大釉熔融范围,提高釉的弹性。
- 在钛乳浊釉中提高釉的覆盖能力,并可提高白度,光泽度,热稳定性。
- 为晶核剂,可配制无光釉,结晶釉。
- 作压敏电阻,高压线路中作避雷器阀片,既避雷又稳压。
- ❖ ZnO加热时体积会收缩导致缩釉,因此需预烧。

* **1.5.5** — 硼砂

- 产状: 产于含硼盐湖的干涸沉积中,常与石盐、芒硝等矿伴生。
- 化学式: Na₂B₄O₇·10H₂O
- ■理论组成: Na₂O: 16.2%、B₂O₃: 36.6%、H₂O: 47.2%
- 结构: 属单斜晶系,晶体呈短柱状,常呈土状块体。外观呈无色或白色微带浅灰、浅黄等色调,具有玻璃光泽。硬度2~2.5, 比重1.69~1.72, 易溶于水,须制熔块使用。熔点为732 ℃。
- 作用:陶瓷釉料中使用硼砂,可降低釉的熔点和粘度,减少析晶倾向,提高热稳定性,减少釉裂、增强釉之光泽度和硬度。

* **1.5.6** ——硼酸

- **产状:工业原料**,纯净的硼酸呈光亮的鳞片状或无色的细小结晶,用手摸时有滑腻的感觉,稍溶于水。
- 化学式: H₃BO₃
- ■理论组成: B₂O₃: 56.3%、H₂O: 47.3%
- 性质与作用: 硼酸能与熔剂成分化合,生成熔点较低的硼酸盐,因而可降低釉的熔融温度。在低熔点的无铅釉中是必不可少的成分。当引入硼砂带入的 Na_2O 多于釉料要求时,就必须用部分硼酸代替部分硼砂。一般要求氧化硼含量要稳定($B_2O_3 \ge 55\%$)。

- **❖ 1.5.7**——骨灰(磷酸钙)
- •成分: 属钙的磷酸盐, 羟基磷灰石和少量的氟化钙、碳酸钙、磷酸镁等。
- 结构式: Ca₁₀ (PO₄) 6 (OH) 2
- **用途**:生产中使用的骨灰为为牛、羊、猪等的骨骼经一定的温度煅烧后的产物。主要用于骨灰瓷的生产。

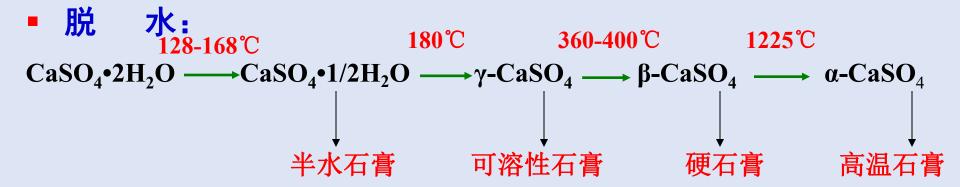
动物骨骼 — — 蒸煮脱脂 — — 煅烧 — → 球磨 — — — 水洗 (900~1300 °C)

烘干 ← ─ 陈化 ← ─ 除铁

❖ 注意: 煅烧要通风好,避免炭化发黑。

* 1.5.8 ——石膏—— 模具

■ 化学式: CaSO₄•2H₂O (二水石膏, 生石膏) 天然石膏



■ 用 途:陶瓷工业中石膏模型所用的石膏粉是将二水石膏

(CaSO₄•2H₂O) 在170°C以下炒制或蒸压生成粉状半水石膏制得。

* 1.5.9——各种添加剂

■ 电解质 增塑剂

■ 增强剂 固定剂

■ 稳定剂 消泡剂

■ 悬浮剂 絮凝剂



第六节 原料的处理

主要内容

- ❖ 原料的精选
- ❖ 原料的预烧
- ❖ 原料的合成

❖ 原料中的杂质

- ■来源:传统陶瓷生产一般以各种天然矿物作为主要原料,在原料的生成与开采、运输过程中都不可避免地混入(或共生)各种杂质。
- ■影响:这些杂质的存在降低了原料的品位,会直接影响制品的性能及外观质量。因此需原料精选、分离、提纯、除去各种杂质含铁杂质。

❖ 物理方法

- (1) 分级法:
- 水簸、水力旋流、风选、筛选、淘洗 —— 除去原料中的粗粒杂质,更好的控制原料的颗粒组成。
- 原理: 利用矿物颗粒直径或密度差别来进行。
- 主要装置: 碓打、水簸淘洗、水力旋流器、筛分,工作原理简图。

❖ 物理方法

- (2) 磁选法:
- 原理: 利用矿物磁性差别。-----分离原料中含铁矿物。
- 除粗颗粒的强磁性矿物效果较好,但对黄铁矿等弱磁性物质及细颗粒含铁杂效果不明显。
- 主要装置: 电磁除铁器、稀土永磁除铁棒。



- ❖ 物理方法
- (3) 超声波法-----除铁法:
- 原理: 料浆置于超声波下 高频振动 互相碰撞摩

擦 —— 使颗粒表面的氧化铁、氢氧化铁薄膜脱离剥出。

❖ 化学方法

- ■原理:溶解法和升华法,除去原料中难以以颗粒形式分离的微细含Fe杂质FeS、Fe(OH)。
- (1) 升华法: 高温下加入 Cl_{2} , Fe0、Fe $_2O_3$ 与 Cl_2 ——— 变成 $FeCl_3$ 除去。
- (2) 溶解法: 用酸或其它试剂 Fe ── 溶盐水洗除去。

- ❖ 物理化学方法
- 电解法: -----电化学原理除去颗粒中的Fe。
- **浮选法:** -----利用矿物对水的润湿性不同,亲水矿物在水中沉积而憎水矿物则易与浮起,常加入"浮洗剂"(石油碘酸、磺酸盐,铵盐)使疏水矿物悬浮,可除Fe、Ti等杂质。

1.6.1 水的处理及要求

❖ 物理化学方法

- 一般要求: 水中的Ca²⁺、Mg²⁺≤10~15ppm, SO₄²⁻< 10ppm
 -----影响泥浆稳定性。
- Ca²⁺、Mg²⁺: 可用离子交换将水软化、添加剂(PO₄³⁻),将 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺ 沉淀。
- SO₄²⁻: 加Ba²⁺。
- PH值: PH=6.0~8.5 范围内。

1.6.2 原料的预烧

- ❖ 预烧的目的
- 改变结晶的形态
- 改变物理性能



1.6.2 原料的预烧

- ❖ 预烧的目的
- 改变结晶的形态

 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 (立方) 稳定的高温形态性能最优良。

- Al₂O₃:希望得到 α-Al₂O₃,要预烧到:1300~1600°C
 添加H₃BO₃使Na₂O形成挥发性盐类逸出,使坯体密度提高。
- · Zr-Ti-Pb 压电陶瓷 ------形成固溶体,不需预烧。
- TiO₂-----→Ti³+, 颜色变深, 需在氧化气氛下加热。
- · ZrO2: 高温耐火材料 ------预烧稳定晶型。
- 加入CaO、MgO、Y₂O₃等降低预烧温度(由2300降到1500°C)
- 增韧陶瓷 -----不用预烧。

1.6.2 原料的预烧

- ❖ 预烧的目的
- 改变物性

Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂(立方) 稳定的高温形态性能最优良。

- •滑石:具有片状结构,成型时易造成泥料分层及颗粒定向排列,引起制品变形及开裂,应进行预烧(在1300~1450℃生成偏硅酸镁),破坏片状结构。
- 石英: 质地坚硬,粉碎困难,573℃晶型转变产生体积效应。先预烧,再急冷,使内部产生应力变脆,提高粉磨效率。
- 可塑粘土: 预烧,减少坯体收缩 700~900℃。
- ZnO: 减少缩釉 1250°C。

1.6.3 原料的合成

- ❖ 合成目的
- ■制备自然界中尚未发现的原料:如BaTiO3,SiC。
- 合成超细粉料: 1~100nm。
- ❖ 合成方法: 固相法、液相法、气相法(概述)
- 固相法: 烧结法 特点是: 反应体系的不均匀性。
- ■液相法:
- 熔液法——原料混合加热至熔融。
- 沉淀法:溶液内部生成沉淀物。
- 溶胶—凝胶法: 配制溶胶——凝胶形成——凝胶焦化。
- 气相法
- 蒸发凝聚——等离子体蒸发、物理方法。
- 气相反应——化学气相沉积。

总结:陶瓷生产所用到的原料是多种多样的, 尤其是特种陶瓷的生产,了解了各种原料的 特性才能更好的使物尽其材。



第二章 坯料配方 主要内容

- ◆ 第一节 坯料组成表示法
- ◆ 第二节 配方依据
- ◆ 第三节 配方计算
- ◆ 第四节 坯料类型

- ◆ 2.1.1 配料比表示法
- ❖ 2.1.2 矿物组成(示性组成)表示法
- ❖ 2.1.3 化学组成表示法
- ❖ 2.1.4 实验公式(赛格式)表示法
- **❖ 2.1.5 分子式表示法**

❖ 2.1.1 配料比表示法

方法: 属最常见方法,直接列出每种原料的百分比。例: 某刚玉瓷配方:

工业氧化铝: 95.0%

苏州高岭土: 2.0%

海城滑石: 3.0%

- 优点:具体反映原料的名称和数量,便于直接进行生产和 试验。
- 缺点:各工厂所用及各地所产原料成分和性质不相同;或即使是同种原料,只要成分不同,配料比例也须作相应变更; 无法进行相互比较和直接引用。

- ❖ 2.1.2 矿物组成(示性组成)表示法
 - 方法: 把天然原料中所含的同类矿物含量合并在一起用粘土、石英、长石三种矿物的重量百分比表示坯体的组成。
 - 依据:同类型的矿物在坏料中所起的主要作用基本上是相同的。
 - 优点: 用此法进行配料计算时比较方便。
 - 缺点: 矿物种类很多,性质有所差异。它们在坯料中的作用也有差别。因此用此方法只能粗略的反映一些情况。

❖ 2.1.3 化学组成表示法

方法:根据化学全分析的结果,用各种氧化物及灼烧减量的重量百分比反映坯和釉料的成分。

例某日用瓷坯(%):

```
SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO K<sub>2</sub>O Na<sub>2</sub>O IL
66.88 21.63 0.47 0.61 0.37 2.94 1.60 5.47
```

- 优点:利用这些数据可以初步判断坯、釉的一些基本性质;用原料的化学组成可以计算出符合既定组成的配方。
- 缺点:原料和产品中这些氧化物不是单独和孤立存在的, 它们之间的关系和反应情况比较复杂。因此此方法有局限性。

2.1.4 实验公式(赛格式)表示法

■ 方 法: 以各种氧化物的摩尔数的比例来表示。先根据坯和釉的化学组成计算出各氧化物的分子式; 再按照碱性氧化物、中性氧化物和酸性氧化物的顺序列出它们的分子数。这种表示法称为坯式或釉式。

■ 例 如:

- 式中 a b c d 表示各氧化物的摩尔数,用来表示各氧化物间的相互比例。
- 坯料的实验式中取中性氧化物的摩尔数为之和c为1。
- 釉料的实验式中取碱性氧化物的摩尔数为之和a+b为1。

※ 2.1.5 分子式表示法

- 方 法: 分子式表示其组成。电子工业用的陶瓷常用。
- 如最简单锆一钛一铅固溶体的分子式:

Pb(Zr_XTi_{1-x})O₃

表示——PbTi O3中的Ti有x%被Zr取代

陶瓷中常掺和一些改性物质。它们的数量用重量百分数或分子百分数表示。如:

 $Pb_{0.920}Mg_{0.040} Sr_{0.025}Ba_{0.015} \cdot (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O_3 + 0.5wt\%CeO_2 + 0.225wt\%MnO_2$

表示——Pb($Zr_{0.53}$ $Ti_{0.47}$) O_3 中的Pb有4%分子被Mg取代,2.5%分子被Sr取代,1.5%被Ba取代;PbTi O_3 中的Ti有53%分子被Zr取代。CeO和MnO₂为外加改性物质。

- ❖ 2.2.1 主要氧化物在坯料中的作用
- ❖ 2.2.2 配方调试
- **2.2.3** 确定配方的步骤



❖ 2.2.1 主要氧化物在坯料中的作用

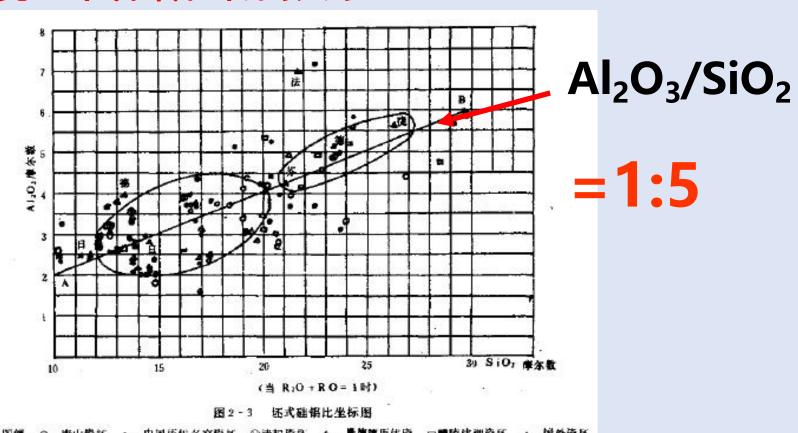
• SiO_2 :

- 主要由石英引入,也可由粘土,长石引入。是成瓷的主要成分。
- · 部分 SiO₂与Al₂O₃在高温下生成莫来石;部分SiO₂以残余石 英形式存在,这是构成瓷体的骨架,提供瓷体的机械强度。
- 部分SiO₂与碱性氧化物在高温下形成玻璃体,使坯体呈半透明性。
- 注意: SiO₂含量高, 热稳定性差, 易于炸裂。工艺过程不易控制。

- ❖ 2.2.1 主要氧化物在坯料中的作用
 - \bullet Al₂O₃:
 - 主要由粘土,长石引入,成瓷的主要成分。
 - 部分于莫来石中, 部分于碱性氧化物形成玻璃体。
 - 相对提高Al₂O₃含量,可提高白度,热稳定性,化学稳定性, 和机械强度。
 - •工艺过程: Al_2O_3 含量高,烧成温度高; Al_2O_3 含量低,烧成时易变形。

- ❖ 2.2.1 主要氧化物在坯料中的作用
 - $K_2O \cdot Na_2O$:
 - 主要由长石(瓷土)引入。
 - ·与Al₂O₃ SiO₂形成玻璃相。
 - 助熔作用, K_2O 、 Na_2O 含量过高(>5%),急剧降低烧成温度,热稳定性大大降低,一般控制含量在5%以下。可提高白度。

- ❖ 2.2.1 主要氧化物在坯料中的作用
 - 瓷坯中各氧化物间关系:

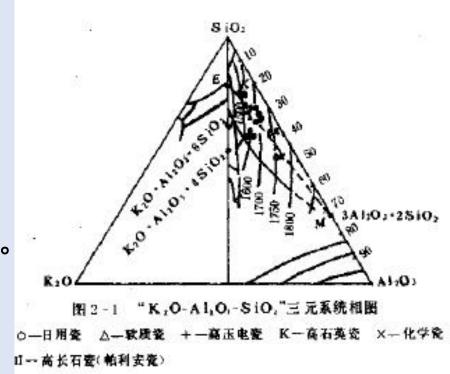


阳例。 O---唐山瓷坯 ◆---中国历代名窑瓷坯 ⊗清初瓷坯 △---康藤讓历代瓷 □醴陵建湘瓷琢 ▲---旗外瓷坯 ■龙泉青瓷坯

图中A-B线,即是这种比例的关系线,各种瓷的组成点均在该线上下跳动,远离的特殊 飞点极少。

*** 2.2.2 配方调试**

- 原则:配方是在示性矿物组成的基础上,考虑到实际原料及生产工艺因素而定的。
- ■基础: 配方调试的理论基础:
- K_2O — Al_2O_3 — SiO_2 系统三元相图。



*** 2.2.2** 配方的调试

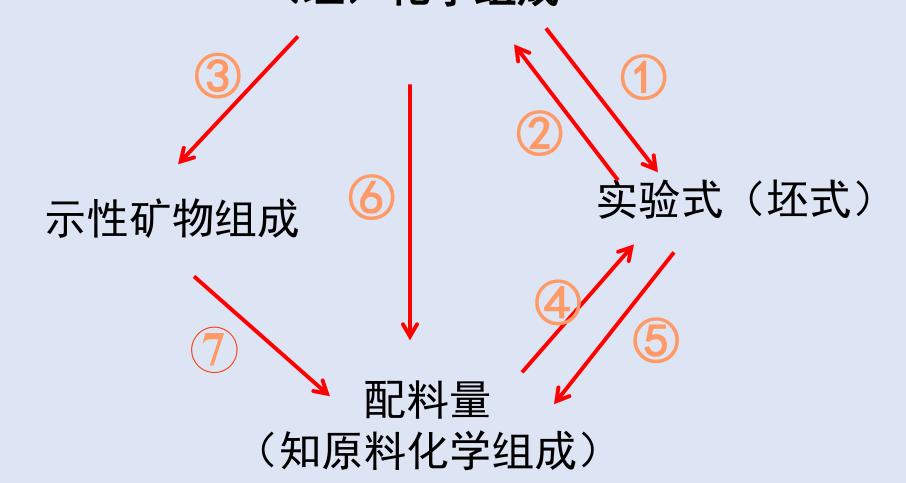
- ① 配方中的粘土,应用高岭土或烧后呈白色的粘土,为提高成型性能,也可采用一定量的高可塑性粘土。如:用膨润土时,用量不超过5%。
- ② 在不需提高可塑性时,但需增加Al₂O₃的量,可将部分 粘土煅烧为熟料。用量一般小于10%。
- ③ 主要用钾长石,钾长石的熔融特性保证在成瓷温度下提供足够的玻璃相,坯体得到良好的烧结,坯体不变形。钠长石,高温粘度小,流动性大,易变形,烧成不易控制,但钠长石利于晶体发育成长,降低烧成温度的作用大于钾长石。

*** 2.2.2** 配方的调试

- 4 石英: 用量不超过25~35%。
- ⑤ 其它成分:加入1~2%的滑石,引入MgO。
- ⑥ 加入废瓷粉,不超过10%。
- ⑦ 铁、钛含量过高,加入少量磷酸盐,可适当降低坯体的烧成温度,提高瓷体的白度。或加入微量的CoO(氧化焰烧成时)可减少Fe、Ti的着色,形成视觉上的白。用量 0.5/10000。
- ⑧ 加少量的着色剂,得到不同的着色泥坯。

2.2.3 确定配方的步骤

- 各种原料在坯釉料中的数量直接影响到陶瓷产品的质量。 所以确定坯釉料配方是陶瓷生产关键的一步。
- 确定配方的步骤:
- 了解所用的原料的化学组成、矿物组成、颗粒组成、物理性质以及工艺性能。
- 了解产品的质量要求,性能要求。
- 进行配料计算。
- 对配方进行实验(实验室阶段,中试阶段,半工业化生产,大批量生产)。
- 据实验结果确定配方。



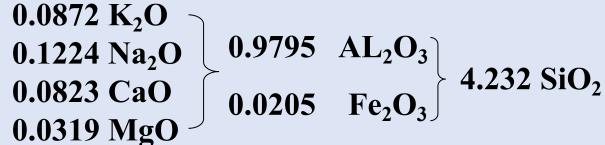
- ❖ 2.3.1 从化学组成计算实验式
- ❖ 2.3.2 由实验式计算化学组成
- ❖ 2.3.3 由化学组成计算示性矿物组成
- ❖ 2.3.4 由配料量计算实验式
- ❖ 2.3.5 由实验式计算配料量
- *** 2.3.6** 由化学组成计算配方
- ≥ 2.3.7 由示性矿物组成计算配料量
- **❖ 2.3.8** 更换原料时配方计算

❖ 2.3.1 从化学组成计算实验式

组成	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na ₂ O	灼减	总计
%	63.37	24.87	0.81	1.15	0.32	2.05	1.89	5.54	100



目标



❖ 2.3.1 从化学组成计算实验式

▶ 计算步骤:

- ① 化学组成含灼减成分时,换算为不含灼减的化学组成。
- •② 计算各氧化物的摩尔数——各氧化物的质量百分数除以各氧化物的摩尔质量。
- •③ 计算各氧化物的摩尔数值——各氧化物 摩尔数除以碱性氧化物或中性氧化物摩尔数的总和,得到一套以碱性氧化物(常用于釉式)或以中性氧化物(多用以坯式)为1的各氧化物的数值。
- · ④ 将各氧化物的摩尔数值按RO·R₂O₃·RO₂的顺序排列为实验式。

❖ 2.3.1 从化学组成计算实验式

• 例1: 瓷坯的化学组成为(表 2—1) 求瓷坯的实验式。

组成	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	灼减	总计	
%	63.37	24.87	0.81	1.15	0.32	2.05	1.89	5.54	100	

■ 解:

•① 将该瓷坯的化学组成换算为不含灼减的化学组成百分数 (表2—2)

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	总计	
%	67.09	26.33	0.8575	1.217	0.3388	2.170	2.001	100	

❖ 2.3.1 从化学组成计算实验式

·② 将各氧化物百分数除以各氧化物的摩尔质量,得到各氧化物的摩尔数(表2-3)

摩尔数	SiO ₂	AL_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na ₂ O
_mol 1	1.1600	0.2583	0.0054	0.0217	0.0084	0.0230	0.0323

•③ 将中性氧化物的摩尔总数算出:

0.2583 + 0.0054 = 0.2637

•④ 用0.2637分别除各氧化物的摩尔数,得到一套以 R_2O_3 系数为 1的各个氧化物的系数:表2-4。

❖ 2.3.1 从化学组成计算实验式

表 2-4

氧化物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
系 数	4.232	0.9795	0.0205	0.0823	0.0319	0.0872	0.1224

•⑤ 将所得的氧化物的系数按规定的顺序排列,得实验式:

$$\begin{array}{c} 0.0872 \; K_2O \\ 0.1224 \; Na_2O \\ 0.0823 \; CaO \\ 0.0319 \; MgO \end{array} \right\} \; \begin{array}{c} 0.9795 \; \; Al_2O_3 \\ 0.0205 \; \; Fe_2O_3 \end{array} \right\} \; 4.232 \; SiO_2$$

❖ 2.3.2 由实验式计算化学组成

	-		→ 4	子 昌					
		目标	→ 4				Ž.	没有烧	失量
9,	/ 0	66.09	27.29	0.78	1.364	0.1099	3.081	1.301	100.00
组	成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	总和



0.088 CaO 0.010 MgO 0.077 Na₂O 0.120 K₂O

 $\begin{array}{c} 0.928\,\text{Al}_2\text{O}_3 \\ 0.018\,\text{Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \bigg\} \ \, 4.033\text{SiO}_2 \\$

❖ 2.3.2 由实验式计算化学组成

▶ 计算步骤:

- •① 实验式中各氧化物的摩尔数分别乘以各该氧化物的摩尔质量,得到氧化物的质量。
- ② 计算各氧化物的质量之和。
- •③ 分别用各氧化物的质量除以各氧化物质量之和,得到各氧化物所占质量的百分数。

❖ 2.3.2 由实验式计算化学组成

■例 2: 某瓷胎实验式为:

$$\begin{array}{c|c} 0.088 \ CaO \\ 0.010 \ MgO \\ 0.077 \ Na_2O \\ 0.120 \ K_2O \end{array} \right\} \begin{array}{c} 0.928 \ Al_2O_3 \\ 0.018 \ Fe_2O_3 \end{array} \right\} \ \ 4.033SiO_2$$

试计算瓷胎的化学组成。



❖ 2.3.2 由实验式计算化学组成

- 解:

•①计算各氧化物的质量及总和:表2-5

氧化	上物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	总计
质	量	242.4	100.1	2.875	4.937	0.403	11.3	4.747	366.8
• (2))计算	包各氫化	k物所占	·质量百⁄	分数 (即各氫化	火物化 :	学组成)	表2-6

组成	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	总和
%	66.09	27.29	0.78	1.364	0.1099	3.081	1.301	100.00

❖ 2.3.2 由实验式计算化学组成

▶ 作业1: 某瓷胎实验式为:

$$\begin{array}{c} 0.086 \; K_2O \\ 0.120 \; Na_2O \\ 0.082 \; CaO \\ 0.030 \; MgO \end{array} \right\} \; \begin{array}{c} 0.978 \; Al_2O_3 \\ 0.022 \; Fe_2O_3 \end{array} \right\} \; \; 4.15 SiO_2$$

试计算瓷胎的化学组成。

❖ 2.3.2 由实验式计算化学组成

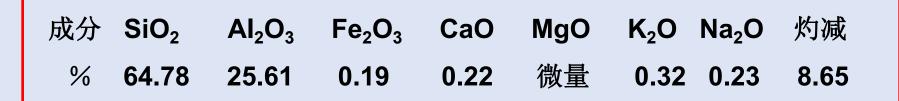
■ 解: 列表计算结果:

	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
坯式中分子数	4.15	0.978	0.022	0.082	0.030	0.120	0.086	
分子量	60.1	102	160	56.1	40.3	62	94.2	
氧化物重量	249	99.76	3.52	4.59	1.20	7.44	8.08	
其重量和			373.	59				
各氧化物重量百分比	と 249	_						
	373.59	9						
%	=66.6	7 26.65	0.9	1 1	.25	0.33	2.00	2.15

所以所求坯式化学组成为:

	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na ₂ O	K_2O
%	66.67	26.65	0.91	1.25	0.33	2.00	2.15

❖ 2.3.3 由化学组成计算示性矿物组成





粘土质矿物: 62.00%

长石质矿物: 6.06%

石英质矿物: 32.94%

目标

❖ 2.3.3 由化学组成计算示性矿物组成

■ 计算步骤:

- •① 将原料中各种氧化物百分数以其分子量除之,得出各氧化物分子数。
- ·② 化学组成中的 K_2O 、 Na_2O 、CaO各自与相当量的 Al_2O_3 、 SiO_2 相结合,作为钾长石、钠长石和钙长石。由总的 Al_2O_3 、 SiO_2 量减去长石中的 Al_2O_3 和 SiO_2 量。若 Na_2O 含量比 K_2O 少得多,则可以把二者的含量计算为钾长石。
- ·③剩下的Al₂O₃量作为高岭土成分,减去高岭土带进的SiO₂量,剩下的SiO₂量即是石英量。比较剩余的Al₂O₃和SiO₂量,若Al₂O₃较多,则过多的Al₂O₃可当作水铝石Al₂O₃·H₂O计算。

- ❖ 2.3.3 由化学组成计算示性矿物组成
- 计算步骤:
- ④ 若判断确有CO₃²-存在,则MgO可当作菱镁矿,CaO可计算为CaCO₃,若不存在CO₃²-,则MgO可计算为(3MgO·4SiO₂·H₂O)
 或蛇纹石(3MgO·4SiO₂·2H₂O)形式计算。
- ⑤ Fe_2O_3 可看作赤铁矿(Fe_2O_3)存在,若组成中的烧失(假定为水)减去高岭土及滑石等矿物中的结晶水后还有一定量,则可把 Fe_2O_3 计算为褐铁矿(Fe_2O_3 ·3 H_2O)。

❖ 2.3.3 由化学组成计算示性矿物组成

■ 计算步骤:

- ⑥ TiO_2 一般可由FeO与 TiO_2 (FeO· TiO_2)构成钛铁矿,故可自 Fe_2O_3 中取出FeO以计算钛铁矿的含量。所余 TiO_2 可视为金红石。
- · ⑦ 制造精陶瓷产品所用的粘土类原料中所含 Fe_2O_3 、 TiO_2 、CaO、MgO等很少,可以不考虑它们所造成的矿物数量。
- ·⑧ 云母与钾长石,高岭土同时存在时,不能以此法计算。为实用计,可将云母中的K₂O计算为钾长石,Al₂O₃计算为高岭土,多余的SiO₂以石英计。

❖ 2.3.3 由化学组成计算示性矿物组成

■ 例 3:

某原料化学组成如下,计算其矿物组成。

成分	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K ₂ O Na ₂ O	灼减
%	64.78	25.61	0.19	0.22	微量	0.32 0.23	8.65

•解:

•① 求各氧化物分子数(灼减量当作结晶水):

计算结果见表2-6

	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
氧化物含量	64.78	25.61	0.19	0.22	微量	0.32	0.23	8.65
氧化物分子量	£ 60.1	102	160	56.1	_	94.2	62	18
氧化物分子数	t 1.077	0.251	0.001	0.004	_	0.003	0.004	0.480

- ❖ 2.3.3 由化学组成计算示性矿物组成
- ② 将各氧化物分子数按下列顺序排列,计算其矿物组成。

	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na ₂ O	H_2O
0.003分子钾长石	0.018	0.003	1	1	0.003	1	1
剩余	1.059	0.248	0.001	0.004	0	0.004	0.480
0.004分子钠长石	0.024	0.004	1	1	1	0.004	1
剩余	1.035	0.244	0.001	0.004	1	0	0.480
0.004分子钙长石	0.008	0.004	1	0.004	1	1	1
剩余	1.027	0.240	0.001	0	0	0	0.480
0.24分子高岭石	0.480	0.240	1	1	1	1	0.480
剩余	0.547	0	0.001	0	0	0	0
0.001分子赤铁矿	1	1	0.001	1	1	1	1
剩余	0.547	0	0	0	0	0	0
0.547分子石英	0.547	1	1	1	1	1	1
剩余	0	0	0	0	0	0	0

❖ 2.3.3 由化学组成计算示性矿物组成

• ③ 各矿物的重量及重量百分数列表计算如下:

	钾长石	钠长石	钙长石	高岭石	赤铁矿	石英
分子数	0.003	0.004	0.004	0.240	0.001	0.547
分子量	556.8	524.6	278.3	258.1	160	60.1
矿物重量	1.67	2.10	1.11	61.92	0.16	32.87
矿物 (%) 1.67	2.11	1.12	62.00	0.16	32.94

• ④ 各种长石和赤铁矿均作为熔剂一并列为长石矿物,故得到矿物组成:

粘土质矿物: 62.00%

长石质矿物: 1.67+2.11+1.12+0.16=6.06%

石英质矿物**: 32.94**%

❖ 2.3.4 由配料量计算实验式

长石: 25.6% 石英: 32.2% 粘土: 10.0%

ZnO

白垩: 18.4% 氧化锌: 2% 锆英石: 11.8%

化学组成

0.094

2.3.4 由配料量计算实验式

- 计算步骤:
- ① 将各原料的化学组成换算为不含灼减的化学百分组成。
- •② 将每种原料的配料量乘以各氧化物的百分数,即得各种氧化物的质量。
- •③ 将各种原料中共同氧化物加在一起,得到坯料中各氧化物的总质量。
- ④ 用各氧化物的质量除以各氧化物的摩尔质量,得到各氧化物的摩尔数。
- •⑤ 各氧化物的摩尔数除以中性氧化物的摩尔总数,得到一系列以中性氧化物系数为1的一套各氧化物的摩尔系数。
- •⑥ 按规定的顺序排列各种氧化物,得到所要求的实验式。

❖ 2.3.4 由配料量计算实验式

例4: 某锆质釉配方:

长石: 25.6% 石英: 32.2% 粘土: 10.0%

白垩: 18.4% 氧化锌: 2% 锆英石: 11.8%

各原料的化学组成如下(表2-6):

原料 SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	ZrO ₂	灼减
长石 65.04	20.40	0.24	0.80	0.18	3.74	9.38	1	1	0.11
粘土 49.82	35.74	1.06	0.65	0.60	0.82	0.95	1	1	10.00
石英 98.54	0.28	0.72	0.25	0.35	1	1	1	1	0.20
白垩 1.00	0.24	1	54.66	0.22	1	1	1	1	43.04
氧化锌 /	1	1	1	1	1	1	100	1	1
锆英石 38.81	5.34	1	0.40	0.20	1	1	1	55.10	1

配方计算

0.06

0.11

0.23

配比 SiO₂ Al₂O₃ Fe₂O₃ CaO MgO Na₂O K₂O ZnO

0.20

0.06 0.06

0.08 0.11

10.06 0.04

0.03

0.05

0.05

0.95

80.0

2.40

0.10

2.00

6.50

ZrO。灼减

1.05

0.06

长石 25.6

粘土 10.0 4.98

32.2 31.76

18.4 0.18

0.02

白垩

7.99

氧化锌 2.0

锆英石 11.8 4.58

		2.3.4	由配料	量计	算实验	式
•	解	•				
• (1	把原料	组成百分	计比乘	各原料	中化学

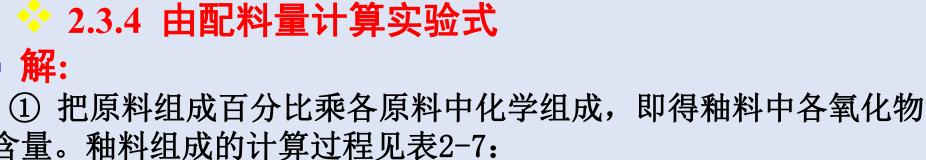
3.57

0.09

0.04

0.63

16.65 5.22



❖ 2.3.4 由配料量计算实验式

• ② 釉式的计算, 计算过程见表2-8:

	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	ZrO ₂
分子量	60.1	102	160	56.1	40.3	62	94.2	81.4	123.2
分子数	1.065	0.103	0.003	0.205	0.008	0.018	0.029	0.027	0.058
R ₂ O+RO =0.287	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028
釉式的 分子数	3.781	0.259	0.009	0.714	0.028	0.063	0.101	0.094	0.202

❖ 2.3.4 由配料量计算实验式

• ③ 排列釉式:



❖ 2.3.4 由配料量计算实验式

• 作业2: 某厂坯料的重量百分比与原料的化学组成如下,求坯料实验式。

界牌泥 65% 长石 28% 石英 7%

各原料的化学组成如下:

原料名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	KNaO	IL	总计
界牌泥	59.05	29.42	0.51	0.28	0.14	0.40	10.45	100.30
长石	63.84	20.32	0.23	0.38	0.55	14.49	0.26	100.10
石英	98.75	0.25	0.13	0.15	0.24	_	0.13	99.65

❖ 2.3.4 由配料量计算实验式

■ 解: ① 将原料换算为不含烧失量的百分组成,列表计算结果:

原料名称	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KNaO	总计
界牌泥	65.94	32.85	0.57	0.31	0.16	0.44	100.30
长石	64.01	20.37	0.23	0.38	0.55	14.53	100.10
石英	98.88	0.25	0.13	0.15	0.24	1	99.65

② 计算各原料中氧化物的含量

原料名称	配料比%	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KNaO
界牌泥	65	42.86	21.35	0.37	0.20	0.10	0.29
长石	28	17.92	5.70	0.06	0.11	0.15	4.07
石英	7	6.92	0.02	0.01	0.01	0.01	1
总计	100	67.70	27.07	0.44	0.32	0.27	4.36
分子量		60.1	101.9	159.7	56.1	40.3	(94.2+62)/2
分子数		1.126	0.2657	0.0028	0.0057	0.0068	0.0558

- ❖ 2.3.4 由配料量计算实验式
- ③ 将各氧化物按次序排列,即得此坯料实验式:



❖ 2.3.5 由实验式计算配料量

己知原料化学组成

长石: 23.48 %

粘土: 61.8 %

石英: 14.71 %

- ❖ 2.3.5 由实验式计算配料量
- 计算步骤:
- •① 将原料的化学组成计算成为示性矿物组成所要求的形式,即计算出各种原料的矿物组成。
- •② 将坯料的实验式计算成为粘土、长石、石英矿物的百分组成。 注: 在计算中将实验式中的CaO、MgO、K₂O、Na₂O都粗略的 按K₂O计算, 坯式为: aRK₂O·b Al₂O₃·cSiO₂。
- •③ 用满足法计算坯料的配料量:分别以粘土和长石满足实验式所需的各种矿物原料,最后用石英来满足实验式中石英矿物所需的数量。

❖ 2.3.5 由实验式计算配料量

• 例5: 坯料实验式与原料化学组成(表2-9)如下,计算配料量:

原料	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	CaO	MgO	K_2O	Na ₂ O	IL	总计
粘土	58.43	30.00	0.31	0.11	0.47	0.42	0.48	0.12	9.64	99.98
长石	65.34	18.53	0.12	1	0.34	0.008	14.19	1.43	1	49.96
石英	99.40	0.11	0.08	1	1	1	1	1	1	99.59

❖ 2.3.5 由实验式计算配料量

- 解:

• ① 先计算出各原料的矿物组成(<u>方法见例3</u>) 为简化计算过程,可将 K_2O 、 Na_2O 、CaO、MgO、 Fe_2O_3 、 TiO_2 均作为熔剂成分,当作长石矿物计算。原料的矿物组成的计算结果见表2-10:

原料	粘土矿	长石矿	石英矿
粘土	72.05%	8.36%	14.59
长石	2.83%	94.30%	2.87%
石英	1	1	99.40%

❖ 2.3.5 由实验式计算配料量

• ② 由坯式计算长石、粘土、石英矿物的百分组成。坯式中的 K_2O 、 CaO、 MgO、 Na_2O 均粗略地作为 K_2O ,则坯式可写成 $0.22R_2O\cdot 1.0Al_2O_3\cdot 4.92SiO_2$ 。满足上式所需的粘土、长石、石英矿物的量为: (三种矿物为理论组成,即钾长石 $K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$)

坯 式	$0.22R_2O$	$1.0Al_2O_3$	4.92SiO ₂
引入0.22分子长石矿物	0.22	0.22	1.32
剩余	0	0.78	3.60
引入0.78分子粘土矿物	/	0.78	1.56
剩余	1	0	2.04
引入2.04分子石英矿物	/	1	2.04
剩余	1	/	0

❖ 2.3.5 由实验式计算配料量

• ③ 计算各类矿物需要量的重量百分组成

长石矿: 0.22×556.8=122.49 27.43%

粘 土: 0.78×258.1=201.31 45.10%

石 英: $2.04 \times 60.1 = 122.60$ 27.46%

总计: 446.4 100%

❖ 2.3.5 由实验式计算配料量

• ④ 根据原料矿物组成计算坯料配料比:

设 x-坯料中需加入的粘土量%

y一坯料中需加入的长石量%

z一坯料中需加入的石英量%

则 0.7205x+0.0283y+0z=0.451

0.0836x + 0.9430y + 0z = 0.2743

0.1959x + 0.0289y + 0.994z = 0.2746

x = 61.80%

解得: y=23.48%

z = 14.71%

❖ 2.3.5 由实验式计算配料量

▶ 作业3: 已知釉式与使用原料如下,计算配料量。

方解石: CaCO₃

菱镁矿: MgCO₃

高岭土: Al₂O₃·2.19SiO₂·1.82H₂O

石 英: SiO₂

❖ 2.3.5 由实验式计算配料量

- 解:

- •①把各原料的化学组成转成实验式(题目已直接给出)量。
- ②依据釉式的不同氧化物的分子式,可看出:引入1分子钾长石有0.98分子 K_2 O:

设引入x份钾长石会引入0.107分子K₂O

则 1: 0.98 = x: 0.107 $\therefore x = 0.107 \div 0.98 = 0.109$

而引入0.109分子钾长石同时引入0.109×0.02=0.002分子CaO

0.109×0.98=0.107分子Al₂O₃

0.109×6.42=0.7分子SiO₂

❖ 2.3.5 由实验式计算配料量

• 以同样方式引入其它原料,列表计算如下:

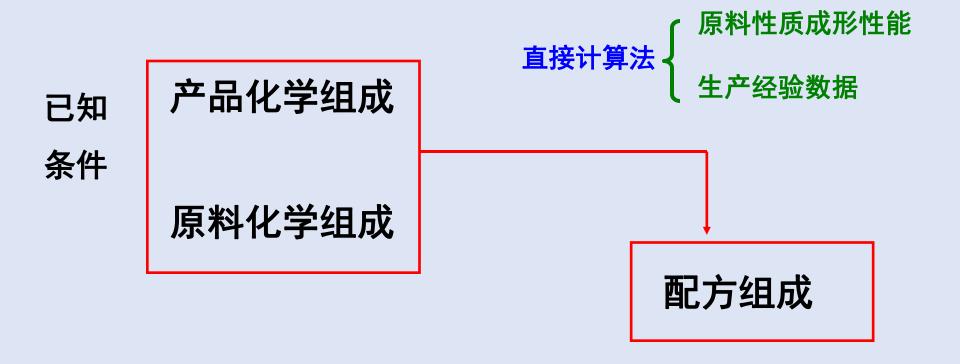
	11 17 7 4 PC	*			
	K ₂ O	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO ₂
釉式中氧化物的分子数	0.107	0.672	0.221	1.0	10.0
引入0.107分子钾长石	0.107	0.002	1	0.107	0.700
剩余	0	0.670	0.221	0.893	9.300
引入0.670分子方解石	1	0.670	1	1	1
剩余	1	1	0.221	0.893	9.300
引入0.221分子菱镁矿	1	1	0.221	1	1
剩余	I	1	0	0.893	9.300
引入0.893分子高岭土	1	1	1	0.893	1.96
剩余	1	1	1	1	7.340
引入7.34分子石英	1	1	1	1	7.340
剩余	1	1	1	1	0

❖ 2.3.5 由实验式计算配料量

•③ 计算出各原料重量及重量百分比:

	分子数×分子量 =重量	重量百分比
钾长石	$0.109 \times 579.2 = 63.12$	7.62%
方解石	$0.670 \times 100.1 = 67.07$	8.09%
菱镁矿	$0.221 \times 84.3 = 18.63$	2.25%
高岭土	$0.893 \times 284.4 = 238.61$	28.80%
石英	$7.34 \times 60.1 = 441.13$	53.24%
	总计: 828.56	100%

❖ 2.3.6 由化学组成计算配方



❖ 2.3.6 由化学组成计算配方——直接计算法

- 步骤:
- ① 根据原料性质,成形性能,参照生产经验先确定一、二种原料的用量。
- ② 按满足坯、釉料化学组成的要求逐个计算每种原料的用量。
- ❖ 计算时要明确哪种氧化物主要由哪种原料提供。

* 2.3.6 由化学组成计算配方——直接计算法

化学组成	SiO ₂	$\mathrm{Al_2O_3}$	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K2O+Na2O	I.L
耐热瓷坯	68.51	21.20	2.75	0.82	4.35	1.68 0.18	
膨润土	72.32	14.11	0.78	2.10	3.13	2.70	4.65
粘土	58.48	28.40	0.80	0.33	0.51	0.31	11.16
镁质粘土	66.91	2.84	0.83		22.36	1.20	6.35
₭石	63.26	21.19	0.58	0.13	0.13	14.41	
石英	99.45	0.24	0.31				
氧化铁			9.30				
碳酸钙				56.00			44.00

❖ 2.3.6 由化学组成计算配方——直接计算法

表 2-34		配料量	计算过程			
化学组成 目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+N ₈₂ O
耐热瓷坯	68. 51	21. 20	2. 75	0.82	4. 35	1.86
膨桐土 4%	3. 03	0.59	0.03	0. 09	0.13	0.11
余量 镁质粘土	65. 48	20. 61	2. 72	0. 73	4. 22	1.75
100×4.22/23.8=17.75%	12. 70	0.54	0.16		(4.22)	0. 23
余量 长石	52. 78	20. 07	2-56	0. 73	0	1.52
00×1.52/14.41=10.57%	6. 67	2.24	0.06	0. 01		1.52
会量 格主 シー・・・	46. 11	17. 83	2. 50	0. 72		0
00×17.83/31.9=55.8%	36. 7	17.83	0.50	0. 21		△还有8
余量 石英	9.41	0	2.00	0. 51		3
$00 \times 9.41/99.45 = 9.48\%$	9.41		0.03			
余量 氧化铁	0		197	0. 51		含号低岭 7
$100 \times 1.97/93 = 2.1\%$			1. 97			08.440.40
余量			0	0. 51		
無化钙 20.51%				0.51		

❖ 2.3.7 由示性矿物组成计算配料量





❖ 2.3.7 由示性矿物组成计算配料量

- 步骤:
- ① 计算出原料的矿物组成。
- ② 按计算出每种原料中各类矿物在坯料中所占的量。
- ③ 计算出每种原料用量。
- ④ 列出配料比表示法。

❖ 2.3.7 由示性矿物组成计算配料量

■ 例 9:

现欲配成粘土矿物63.08%,长石矿物28.62%,石英矿物8.30%的配料。采用原料的化学组成如下,计算其配料比。

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	灼减
高岭土	48.30	39.07	0.15	0.05	0.02	0.18	0.03	12.09
粘土	49.09	36.74	0.40	0.11	0.20	0.52	0.11	12.81
长石	64.93	18.04	0.12	0.38	0.21	14.45	1.54	0.33
石英	96.60	0.11	0.12	3.02	<u>—</u>	_	_	_

❖ 2.3.7 由示性矿物组成计算配料量

- 解:
- ① 按例3方法计算各种原料的矿物组成。

原料	粘土矿物	长石矿物	石英矿物
高岭土	96.78%	1.96%	1.26%
粘土	89.72%	7.66%	2.62%
长石	1	100%	1
石英	1	4.4%	95.6%

• ② 坯料中的粘土矿物由高岭土及粘土供给。计算前应将两种原料用量确定。考虑可塑性、收缩率、烧后颜色等工艺性能后:初步确定坯料中粘土矿物一半由高岭土供给,另一半由粘土供给。

❖ 2.3.7 由示性矿物组成计算配料量

■③ 高岭土用量: (0.5×63.08) × (100÷96.78) =32.59% 即: 96.78%x=0.5×63.08%

粘土用量: (0.5×63.08) × (100÷89.72) =35.15%

32.59%高岭土中含长石矿物: 32.59×0.196=0.69%

含石英矿物: 32.59%×0.126=0.41%

35.15%粘土中含长石矿物: 35.15×0.0766=2.69%

含石英矿物: 35.15×0.0262=0.92%

高岭土与粘土共引入石英: 0.41+0.92=1.33%

❖ 2.3.7 由示性矿物组成计算配料量

- ∴坯料中石英用量: (8.30%-1.33%)×(100÷95.60)=7.29%7.29%石英中引入长石矿物为: 7.29%×0.044=0.32%由高岭土、粘土、石英引入长石矿物为: 0.64+2.69+0.32=3.65%
- ∴长石需用量为: 28.62-3.65=24.97%

■ ④ ∴由计算结果可得原料配合比例为: <

高岭土: 32.59%

粘土: 35.15%

长石**:24.97**%

石英**: 7.29**%

❖ 2.3.8 更换原料时配方计算

某原料质量发生变化 ——采用新原料——重新确定配 方 或原用原料供不应求

- ❖ 2.3.8 更换原料时配方计算
- 原因

某原料质量发生变化 → 采用新原料 — 重新确定配 方

或原用原料供不应求

计算的出发点:维持原有配方的 示性矿物组成

❖ 2.3.8 更换原料时配方计算

■ 例10:

某瓷厂生产用的原料配比如下:

瓷土A-64.29% 长石-26.96% 石英-8.75%

现需要用瓷土B代替瓷土A,其它原料种类不变。试计算新的配料比。

已知各原料的示性矿物组成(%):

原料名称	粘土矿物	长石矿物	石英矿物
瓷土A	70	10	20
瓷土B	90.7	1.1	8.2
长石	1	80	20
石英	1	1	100

❖ 2.3.8 更换原料时配方计算

- 解:
- •① 先计算原配方的矿物组成:

原料名称	配料比	粘土矿物	石英矿物	长石矿物
瓷土A	64.29%	64.29×0.7=45	64.29×0.2=12.86	64.29×0.1=6.43
长石	26.96%	1	26.96×0.2=5.39	26.96×0.8=21.57
石英	8.75%	1	8.75×1.00=8.75	1
坯料矿物组	成	45.00	27.00	28.00

❖ 2.3.8 更换原料时配方计算

- 解:

•② 计算瓷土B代替瓷土A的配料比:

原则:加入瓷土B配料比中各矿物含量应与用瓷土A时一致。

a. 瓷土B用量: x·90.7=45

x= (45×100) /90.7=49.61份

49.61份瓷土B引入的长石矿物量: 49.61×1.1%=0.55份

石英矿物量: 49.61×8.2%=4.07份

b: 长石用量: 需由长石引入的长石矿物: 28-0.55=27.45份

二长石用量: 27.45/80×100=34.31份

C: 石英用量: 应由石英原料代入的石英矿物数量为:

27-4.07-6.86=16.07份 即:石英用量16.07份。

- ❖ 2.3.8 更换原料时配方计算
- •③ 更换原料后的配料比:

瓷土B	49.61	46.4%
长石	34.31	36.5%
石英	16.07	17.1 %
	93.99	100%

- ❖ 说明:
- ①先计算旧配方的矿物组成。根据配方变动前后矿物组成不变原则,计算新配方。
- ②先计算旧配方的化学组成。再根据配方变动前后化学组成不变的原则,计算新配方。需列方程求解。
- ③先计算旧配方化学组成,再确定某氧化物主要由哪种原料带入。依此逐级推算。

■1 由化学组成计算矿物组成[例3]后。

某原料化学分析如下,求此原料得矿物组成:

成分 SiO₂ Al₂O₃ Fe₂O₃ CaO Na₂O K₂O H₂O 合计 % 63.36 23.76 0.52 0.69 0.97 1.63 9.07 100.00

■2 由矿物组成计算配方 [例6]后。

以粘土、长石、石英三种原料配合成含有粘土矿物35%,长石30%及石英35%的瓷坯。粘土由化学分析计算其矿物组成为:粘土矿物39.5%,长石25%,石英35.5%,长石与石英均为纯料。试计算该瓷坯的配方组成。

■ 3 由实验公式计算配方[例7]后

已知所用原料的实验式为:

钾长石: K₂O·Al₂O₃·6SiO₂

钠长石: Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂

钙长石: CaO·Al₂O₃·6SiO₂

高岭土: Al₂O₃·2SiO₂.2H₂O

滑石: 3MgO·4SiO₂.2H₂O

石英: SiO₂

瓷坯的化学组成要求如下(%):

SiO₂ Al₂O₃ TiO₂ Fe₂O₃ CaO MgO K₂O Na₂O IL 合计 63.18 25.54 0.15 0.33 0.48 0.46 1.94 1.24 7.09 100.41 试用上述原料进行配方计算



■ 4 更换原料时的配方计算[例9]后。

某种炻器坯料的配方组成是: 粘土甲 83.0公斤,石英 9.6公斤,长石7.4公斤 现要用粘土乙代替粘土甲。粘土甲和粘土乙的示性分析如下:

	粘土甲	粘土乙
粘土质	66.3%	90.7%
石英	33.0%	8.2%
长石	0.7%	1.1%

试求新配方组成。

■ 5 利用相图求解:

某厂坯料和所用原料的化学组成如下表:

	SiO	2 Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	NaO	-I- L	合计
1744	07.50	00.44	0.05	0.00	0.47	0.74	0.00	F F0	100 57
坯料	67.52	22.41	0.35	0.28	0.17	3.74	0.60	5.50	100.57
粘土	59.05	29.42	0.51	0.22	0.18	0.32	0.08	10.45	100.22
长石	63.41	19.18	0.17	0.28	0.36	13.79	2.36	0.46	100.41
石英	97.31	1.93	0.26	0.40	0.39	/	/	/	100.29
ì	试利用K ₂	O-Al ₂ O ₃ -	SiO ₂ 系统的	的相图进行	一配方计 算	拿 。			

■ 6 由化学组成计算配方:

某高铝陶瓷坯料和所用原料的化学组成如下表:

	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	NaO	BaO	ŀ L	合计
坯料	14.79	78.92	0.22	0.82	1.66	0.02	0.36	3.20	5.50	99.99
煅烧铝	0.08	99.30	0.04				().58		100.00
苏州土	46.42	38.96	0.22		0.38	0.02	0.02		14.	40 100.42
膨润土	63.88	20.32	0.83	4.11	2.30	0.28	0.20		8.04	99.96
石灰石	7.16	2.11	1.05	1.89	49.22				;	38.55 99.99
碳酸钡									- 77.	.71 22.29
100.00										
菱镁矿	0.70		1.19	47.02	0.30					50.78 99.99
试	计算配料	比。								

- 分类的依据:按熔剂的类型划分。
 - ❖ 2.4.1 长石质瓷
 - ❖ 2.4.2 绢云母质瓷
 - ❖ 2.4.3 骨灰瓷
 - 2.4.4 镁质瓷



- ❖ 2.4.1 长石质瓷
- 属长石—石英—高岭土为主的三组分配料。是最普通的配料。
 据熔剂成分变化范围的不同,配料不同,可配成1150~1450 ℃
 各种烧成温度范围的瓷器。
- 一般烧成温度在1250 ~ 1350 ℃。
- 岩相组成(T<1450 °C):
 - 一般相组成:

玻璃相50—60%, 莫来石 10—20%, 残余石英 8—12%, 半安 定方石英 6—10%。

- ❖ 2.4.1 长石质瓷
- ▶瓷质特点:
- 长石质瓷的白度高。

原因: 长石质瓷依靠降低粘土中Fe、Ti量来提高白度。采取除铁与不同烧成气氛等措施。

• 具有半透明性。

原因: 长石质瓷具有半透明性是通过高玻璃相来实现的。

烧成温度在1250 ℃以上的长石质瓷,成瓷后,不透气,吸水率低,瓷质坚硬,断面呈光泽的贝壳状,机械强度高,化学稳定性好。

■化学组成

华联坯料组成

				-4/\-			TIN				
样品名称	取样	理化成分									
1+m-11-M	地点。	SiO₂-	Al ₂ O _▼	Fe ₂ O	TiO₂Ţ	CaOᢏ	Mg⊖	K_2O_{\bullet}	Na ₂ Q	IL 🖃	总量▼
炻瓷	一厂	70.56	18.5	0.97	0.22	0.22	0.2	1.59	2. 99	4.56	99.81
陶泥	一厂	69.19	19.53	1.5	0.31	0.24	0.24	1.89	1.56	5.49	99.95
匀浆泥	一厂	70.2	19.41	0.82	0.17	0.15	0.11	0.89	2.82	5.1	99.67
泥浆	二厂	62.76	25.9	0.46	0.04	0.18	0.2	3. 29	0.88	5.98	99.69
泥条	二二二	63.89	24.95	0.47	0.04	0.18	0.19	3.22	0.89	5.89	99.72
中温白瓷	二厂	63.74	25.43	0.4	0.04	0.2	0.18	3.12	0.79	5.94	99.84
非裂纹泥	二二二	69.98	19.42	0.37	0.03	0.19	0.19	3.18	1.04	5.46	99.86
炻瓷	二二厂	70. 22	19.06	0.68	0.16	0.2	0.19	1.28	2.76	5.31	99.86
陶泥	二厂	68.56	19.72	1.74	0.28	0.23	0.23	2.37	0.99	5.8	99.92
匀浆泥	三厂	69.66	19.57	0.98	0.2	0.21	0.19	1.07	2.37	5. 43	99.68
炻瓷	三厂	70.59	18.74	0.93	0.19	0.19	0.22	1.25	2.52	5.35	99.98
接头泥	四厂	70.64	18.55	0.84	0.18	0.28	0.2	1.2	4.11	3.67	99.67
炻瓷	四厂	71.31	18.18	0.98	0.21	0.19	0.19	1.53	2.69	4.64	99.92
1#红	四厂	72.82	17.19	0.87	0.16	0.23	0.25	0.78	3.05	4.61	99.96
匀浆泥	四厂	70.77	18.61	0.91	0.18	0.21	0.2	1.27	2.63	5.12	99. 9
炻瓷	五厂	70.72	18.69	0.98	0.22	0.19	0.2	1.39	2.61	4.7	99.7
炻瓷(加益阳泥)	五厂	70.11	19.11	0.85	0.18	0.19	0.2	1.28	2. 49	5.12	99.53
陶泥	五厂	68.71	19.89	1.74	0.28	0.17	0.22	2.17	1.23	5.56	99.97
炻瓷	玉祥	70.55	18.74	0.99	0.19	0.19	0.19	1.23	2.8	4.82	99.7
白炻瓷	玉祥	70.32	19.63	0.49	0.04	0.17	0.22	0.75	3.08	5.33	100.03
炻瓷	溢百利	70.63	18.82	0.92	0.21	0.2	0.19	1.37	2.75	4.65	99.74
白炻瓷	溢百利	71.81	18.67	0.45	0.04	0.21	0.18	0.8	2.71	5.09	99.96
1#泥	溢二厂	67.88	22.15	0.19	0.02	0.14	0.13	3.51	0.57	5.14	99.73
2#泥	溢二厂	69.12	20.56	0.22	0.02	0.15	0.13	3.36	0.56	5.61	99.73
2#氧化焰泥	溢二厂	69.38	19.71	0.18	0.02	0.09	0.08	4.38	0.61	5.49	99.94
2#还原焰泥	溢二厂	69.24	20.13	0.23	0.02	0.16	0.18	3.73	0.48	5.51	99.68

一般长石质瓷的组成范围:

SiO₂: $65 \sim 75\%$, Al₂O₃: $19 \sim 25\%$, R₂O+RO = $4 \sim 6.5\%$ (其中R₂O不小于2.5%)。

■国内外瓷的坯式对比

表 2-3

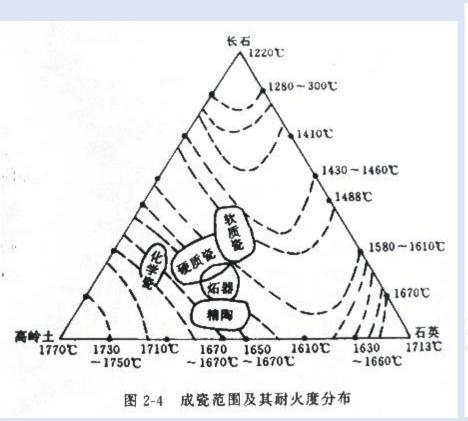
国内外瓷的坯式对比

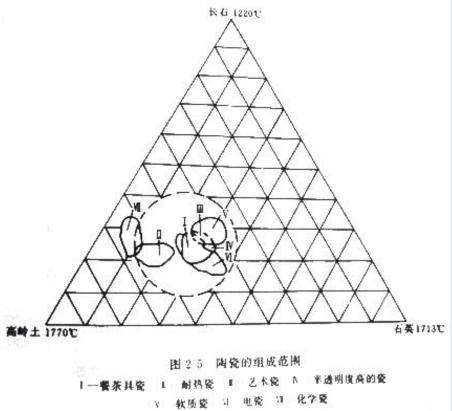
序号	瓷名	坯 式	温度/で
1	中国古瓷	$(R_2O+RO) \cdot (2.52\sim3.78) \text{ Al}_2O_3 \cdot (10.4\sim15.7) \text{ SiO}_2$	1200~1300
2	中国现代瓷	(R_2O+RO) • (1.9~4.5) Al_2O_3 • (12~20) SiO_2	1300~1350
3	景德镇瓷	$(R_2O+RO) \cdot (2.2\sim2.8) \text{ Al}_2O_3 \cdot (12\sim20) \text{ SiO}_2$	1300~1350
4	唐山瓷	$(R_2O + RO) \cdot (3.5 \sim 4.1) \text{ Al}_2O_3 \cdot (16.4 \sim 19.0) \text{ Si}O_2$	1300~1350
15	體陵瓷	(R_2O+RO) • 1. $62Al_2O_3$ • 8. $5SiO_2$	1300~1350
$\widehat{\widehat{\mathcal{H}_{F}}}$	界牌瓷	$(R_2O + RO) \cdot 4.05Al_2O_3 \cdot 24.2SiO_2$	1340
8	软质瓷	$(R_2O+RO) \cdot (1.3\sim3.6) \text{ Al}_2O_1 \cdot (10.21\sim13.53) \text{ Si}O_2$	1250~1320
8	硬质瓷	$(R_2O + RO) \cdot (3.13 \sim 4.59) \text{ Al}_2O_3 \cdot (15.47 \sim 20.89) \text{ Si}O_2$	1320~1450

注意:

- ➤ n(Al₂O₃)/(SiO₂)=1:5 左右
- ▶ 标料中的不低于2 mol

■示性矿物组成





我国的示性矿物组成范围一般为:

▶长石20%-30%, 石英25%-35%, 粘土40-50%, 烧成温度在1250-1350°C

■ 实际配方

在示性矿物组成的基础上,考虑具体原料与生产工艺条件等因素而制定的生产配方。

▶粘土:组成和工艺

>长石: 成瓷性能与熔融特性

▶石英: 成瓷性能及细度

- >其它成分:
- ◆滑石
- +废瓷粉
- →磷酸盐



- **❖** 2.4.1 长石质瓷
- ■工艺性能:
- •由于配料中粘土含量高,所以坯料的可塑性好,易于成型。
- 玻璃相含量高,但由于玻璃相为钾玻璃,烧成温度范围宽。其熔体的高温粘度大,高温粘度系数小,尽管玻璃熔体含量大,但出现的速度慢且粘度大,所以,高温变形小,烧成容易控制。
- 产品一般做日用瓷、餐、茶、酒具、工艺美术瓷、要求性能不高的工业瓷。

- ❖ 2.4.1 长石质瓷
- ■常见类型:
- ① 高粘土质硬质瓷
- · 粘土的含量大于50%,石英小于30%(常用15%),长石大约20%。

特点:

烧成温度高,机械强度高,热稳定好,透明性差。

应用:

化学瓷,耐热瓷,高压电瓷,研磨体(球磨罐),日用瓷。

注意: 因为粘土含量高,为防止收缩太大,可加入20%的熟粘土。

- ❖ 2.4.1 长石质瓷
- ■常见类型:
- ② 高长石质瓷
- 长石含量大于30%,石英10—30%,粘土25—50%。

特点:

烧成温度低,易变形。半透明性好,脆。热稳定性差。

应用:

艺术瓷,日用瓷。

实例: ——"鲁玉瓷":

采用高温素烧低温釉烧的二次烧成。瓷器透明度高,强度高,变形小,釉面光滑平整,色调柔和的精细瓷器。

- ❖ 2.4.1 长石质瓷
- ■常见类型:
- ③ 高石英质瓷
- 石英含量在30—40%,长石10—30%,粘土30—50%。

特点:

半透明性差,热稳定性差,烧成温度居中。

应用:

高压电瓷,美国:餐具,卫生瓷,我国北方的日用瓷。

❖ 2.4.2 绢云母质瓷

- ■属K-Al-Si系统,南方瓷区大部分是高岭石和瓷石(绢云母和石英)的二组分配料。
- 主要矿物组成: 高岭石, 绢云母, 石英, 水云母和少量的多水高岭石, 方解石。

•岩相组成:

石英,方石英,莫来石,玻璃相。

❖ 2.4.2 绢云母质瓷

●瓷质特点:

- ① 半透明性好,瓷体中熔体含量高。
 - ② 相同条件下,烧成温度低,石英颗粒细,易熔。
 - ③ 还原焰烧成,瓷质白里泛青。

■化学组成:

一般长石质瓷的组成范围:

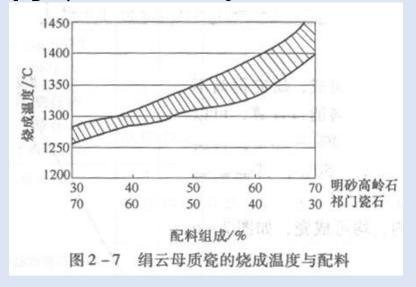
SiO₂: 60-70%, Al₂O₃: 22-30%, R₂O+RO = 4.5-7% (其中R₂O不小于2.5%)。

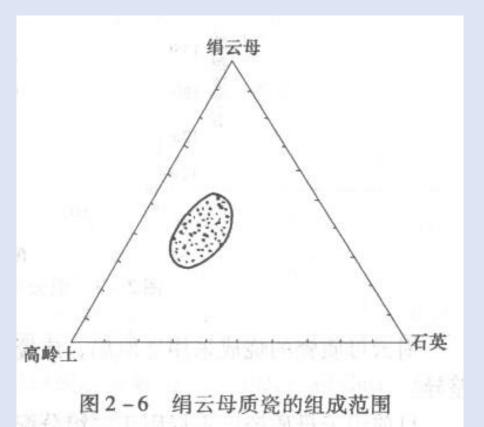
❖ 2.4.2 绢云母质瓷

■工艺特点:

① 绢云母质瓷的成瓷范围: 绢云母30~50%, 石英 15~25%, 高岭土30-50%, 其它5-10% 实际配方: 瓷石70-30%,

高岭土30-70%。





- ❖ 2.4.2 绢云母质瓷
- ② 绢云母作为熔剂。绢云母通过瓷石引入的,瓷石原料 熔融后粘度高(原因:含石英,石英溶于液相提高液相的高温粘度;绢云母可分解为玻璃相和白榴石,具有长石的特性。
- 绢云母可形成莫来石,且形成莫来石温度较低而量多,有粘土的特征,具有一定的塑性。
- 随绢云母含量不同烧成温度不同,一般在1350~1300℃。
- ③ 烧成用还原焰,成瓷后色调柔和。
- ▶特点: 热稳定性好,机械强度高。
- ■应用:日用瓷,工艺瓷。

- ❖ 2.4.3 骨灰瓷(骨质瓷,磷酸盐质瓷)
- 以骨灰(磷酸盐),高岭土,长石,石英配料。磷酸盐作为熔剂,本身的熔点高,但共熔后,熔化温度大大降低。

■岩相组成:

玻璃相40%,β— Ca_3 (PO₄) ₂>40%,Ca—长石 20%,少量的方石英,气孔,莫来石。

- ❖ 2.4.3 骨灰瓷(骨质瓷,磷酸盐质瓷)
- 瓷质特点:
- •① 半透明性好, β — Ca_3 (PO_4) $_2$,Ca—长石晶相与玻璃相折射率接近,散射不大,所以,在玻璃相不太高的情况下,具有很好的半透明性。
- ② 白度高,粘土用量少,原料中铁含量极低,且 少量的铁在磷酸盐中以6配位存在,此时铁离子不 显色。其白度一般在80以上。

- ❖ 2.4.3 骨灰瓷(骨质瓷,磷酸盐质瓷)
- ■瓷质特点:
- •③ 光泽好,一般采用二次烧成,特别是高温素烧,低温釉烧时,因为釉烧过程中基本无素烧时的化学 反应,所以不再有气体排除。
- ④ 装饰效果好,瓷釉通常采用熔块釉,和半低温熔块釉,熔块中的铅,硼保证易形成平整的釉面。 PbO折射率 高,保证釉面平整度好。

- ❖ 2.4.3 骨灰瓷(骨质瓷,磷酸盐质瓷)
- ■瓷质特点:
- ⑤ 机械强度低,热稳定性差。主要由β-Ca₃ (PO₄)₂
 晶相和Ca-长石晶相决定(晶相的机械强度低,线胀系数大)。热稳定性在150~180 ℃。
- ⑥ 瓷质较脆,瘠性原料在70%以上,高可塑性粘土加入又不能太高,所以,瓷质较脆。

- ❖ 2.4.3 骨灰瓷(骨质瓷,磷酸盐质瓷)
- ■配方:
- •化学组成:

主要化学成分: P_2O_5 , SiO_2 , AI_2O_3 , CaO。其中的CaO, P_2O_5 由骨灰引入。

• 坯体大致范围:

$$1.97 \sim 9.08 \text{SiO}_{2}$$

$$1.15 \sim 8.3 \text{RO} \cdot \text{Al}_{2} \text{O}_{3} \cdot \left\{ \begin{array}{c} 0.35 \sim 2.67 \text{ P}_{2} \text{O}_{5} \end{array} \right.$$

❖ 2.4.3 骨灰瓷(骨质瓷,磷酸盐质瓷)

■配方实例:

唐山试制的骨灰瓷坯:

唐山试制的骨灰瓷配方:

石英8,长石10,滑石2,生砂石7,骨灰40,碱干6,木节5,宽城土22

❖ 2.4.3 骨灰瓷(骨质瓷,磷酸盐质瓷)

■工艺特点:

- •① 坯料中瘠性料含量多,需加入一定量的粘土,以保证成型性能和生坯的干燥强度。但用量不能太多,否则,半透明性减弱,失去骨灰瓷的特点。所以,加高可塑性的粘土。
- •② 骨灰瓷注浆料很难稀释[CaO+H₂O— Ca(OH)₂],则 泥浆易触变。所以通常不能使用无机电解质,或单独使用无机电解质,一般用有机电解质或综合剂(草酸和腐植酸钠) 做电解质。

- ❖ 2.4.3 骨灰瓷(骨质瓷,磷酸盐质瓷)
- ■工艺特点:
- ③ 烧成温度范围窄。

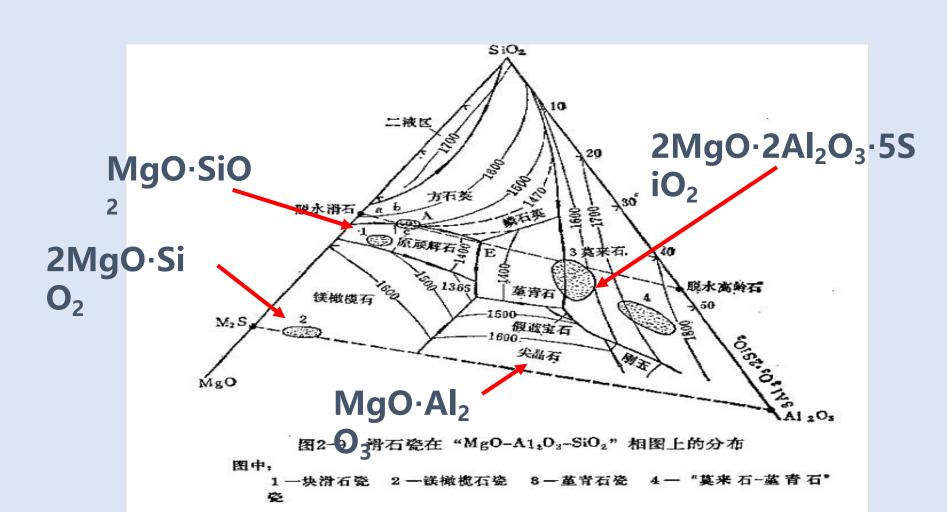
原因:

- (1) 在接近烧成温度附近,生成的钙长石溶于液相,且速度快,则此时液相急剧增加,导致烧成温度范围窄。
- (2) 磷酸盐玻璃的高温粘度小,高温粘度系数大,导致烧成温度范围窄。

- ❖ 2.4.3 骨灰瓷(骨质瓷,磷酸盐质瓷)
- ■工艺特点:
- ④ 通常采取在烧成温度下限长时间保温,既低温保温,防止液相增加太快,制品变形过大。
- ⑤ 还原焰下烧成,灯光下淡绿色调;氧化焰下,纯白,色调柔和。
- •⑥ 匣钵器形规整,倒叩,减少自重变形。
- ⑦ 我国用低温素烧、高温釉烧。英美国家采用高温素烧、低温 釉烧、高温素烧后抛光处理。
- ⑧ 成型:可塑成型,注浆成型,等静压成型等方法。

❖ 2.4.4 镁质瓷

❖滑石质瓷、镁橄榄石瓷、尖晶石瓷和堇青石瓷。



第四节 坯料类型

2.4.4 镁质瓷

主要是滑石质瓷,和蛇纹石质瓷。

岩相组成:原顽火辉石 为主晶相,少量的斜顽 火辉石和方石英,少量 的玻璃相。

配方:滑石67-78%, 粘土15-20%,长石6-10%。



名稱	滑石瓷	滑石瓷	滑石瓷	鎂橄欖石瓷	堇青石瓷	尖晶石瓷
編號	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	54.72	55.60	55.90	44.5	53.90	8.51
Al_2O_3	1.90	3.15	1.98	5.1	31.58	58.52
TiO_2	0.003	0.07	0.007	0.1	0.09	0.16
Fe ₂ O ₃	0.43	0.75	0.42	0.2	0.60	0.30
CaO	0.005	0.23	0.006	2 (44)	0.34	0.48
MgO	27.90	26.00	29.00	49.7	10.75	20.36
RbO	0.007	0.10	0.007	0.2	2.45	0.37
BaO	6.28	r ne alla	7.72	31XF P	B O ELM	2.10
B_2O_3	anna a	1. 田田田田	1.1112	COLUMN TO	MIN B	3.42
CaF ₂	- 高度学1	o III Ph	E ST TH	THE RESERVE	当福司室	2.97
ZnO	3.8	J 18 C.		내경 때 그녀의	1 1 2 01	下月顶

滑石瓷

	颜色	主要性能	主要用途	体积密度 kg/m³	维氏硬度 GPa		
	白色	绝热、绝缘	各种电器的绝缘部分	2.8×10^{3}	5 . 8		
-	抗折强度 Mpa	弹性GPa	绝缘强度 V/m	导电系数 W/(m·K)	比热容 J/(kg·K)		
	190	120	18×10^{6}	2	0.75×10^3		
	线性热膨胀系数 ×10-6/℃		体积电阻率Ω·cm				
	40−400°C	40-800℃	20℃	300℃	500℃		
	7. 7	8	$>10^{14}$	10^{10}	10^{7}		





第四节 坯料类型

- **❖ 2.4.4 镁质瓷**
- ■瓷质特点:
- ① 半透明性好。主晶相折射率与玻璃相相差较大,但主晶相 (原顽火辉石)晶相粒径比可见光波长大的多,所以散射不大。
- •② 白度,粘土的用量少,铁钛含量低,白度高。
- ③ 由于滑石可塑性差,且用量多,所以坯体的可塑性差,不易成型。若减少滑石用量,增加粘土用量,则坯体烧成温度范围窄。解决方法:
 - (1) 以部分塑性镁质粘土代替滑石,加入强可塑性的膨润土部分替代高岭土。
 - (2) 滑石在1300 ℃以上煅烧,破坏其片状结构,利于成型。

第四节 坯料类型

- ❖ 2.4.4 镁质瓷
- 瓷质特点:
- ④ 介电损耗低,做电子陶瓷。
- •⑤ 原顽火辉石易向斜顽火辉石转化,晶粒尺寸变大,产生结构应力,瓷体老化。



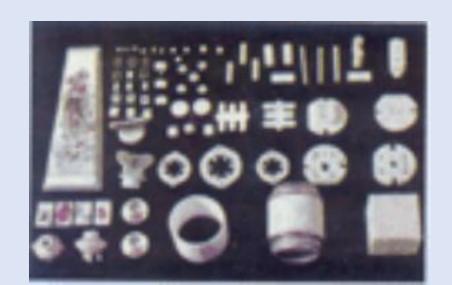
堇青石质瓷

堇青石热膨胀系数小,在环境温度急剧变化的情况,仍能保持原来的尺寸,不会因热胀冷缩而炸裂,特别适合用于冷热变化剧烈而频繁的工作场合。是制造匣钵,辊道窑垫板,支柱棚板等窑具,汽车尾气净化器蜂窝陶瓷载体的理想材料。



镁橄榄石瓷

性质: 主晶相为硅酸镁 (Mg₂SiO₄)。以滑石为主要原料, 掺适量的菱镁矿的膨润士,用一般陶瓷工艺,经高温烧结而成。其特点是在高温下仍有较低的介质损耗角正切值和较高的体积电阻率,其线膨胀系数约为 (9-11) ×10-6/℃,与某些玻璃、铁镍合金和钛金属几乎相等。适用于电真空瓷、高功率电容器瓷、电阻瓷体等。





第三章 坯料制备

主要内容

- ❖ 3.1 坯料的种类和质量要求
- ❖ 3.2 塑性泥料的性能及制备
- ❖ 3.3 泥浆的性能及制备
- ❖ 3.4 压制粉料的性能及制备
- ❖ 3.5 陈腐及真空练泥

3.1 坯料的种类

指陶瓷原料经配料和加工后,得到具有成型性能的多组分混合物。

- ❖按成型方法分为:
- ▶可塑性泥料: 18~25%
- ▶注浆用泥浆: 28~35%
- →干压用粉料: 8~15% (半干压)
 3~7% (干压)

❖坯料的总体质量要求

■ 配料准确 组分均匀 细度合理 空气含量少

❖可塑性泥料的基本要求

- ▶ 良好的可塑性:可塑性指标 >2
- 含水量适当: 强可塑性原料多则含水量提高 小件制品含水量 >大件制品手工成型 > 旋坯 > 滚压成型
- ▶ 适当的细度:对成型、烧成、性能的影响
- 空气含量:陈腐、真空练泥
- 生坯干燥强度:强可塑性粘土、添加剂
- > 收缩率:

❖塑性坯料的成型性能

可塑泥团的首要性质是具有良好的可加工性,包括易于成型各种形状而不致开裂,可以钻孔和切割,还要求干燥后有较高的生坯强度,希望坯料尽可能有各向同性的均匀结构,颗粒定向排列不严重,以免因收缩不均引起坯体变形甚至开裂。



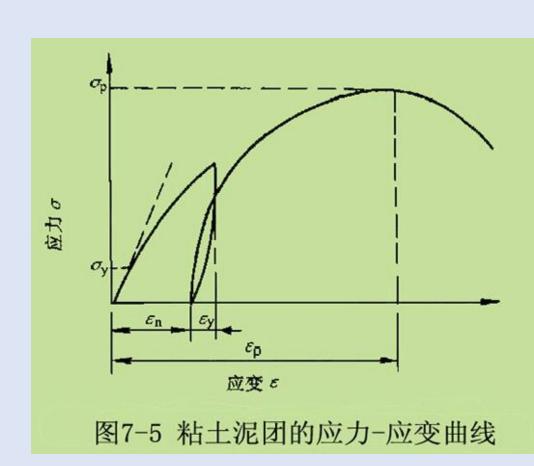
❖可塑泥团的流变特性

▶组成: 可塑性泥团由固相、液相、少量气相

组成的多相体系。

➢流变性(流动变形 过程)的表现:

弹性—塑性系统



- □当受外力时,泥料首先表现为弹性变形。
- □应力很小时,应力—应变之间表现为直线关系。
- □力作用时间很短时,泥料可恢复原来的状态。
- □力作用时间很长时,不能恢复原来状态。
- □外力增大,达到屈服点后,泥料的弹性随应力的增大而减小,开始出现塑性变形。去掉外力,泥料不能恢复到原来的状态。随外力的增大,变形量增加,直到破裂点。
- □从屈服点到破裂点的塑性变形范围,延伸变形量。

▶流变性产生的原因:

从流变性的表现看:要有一定的外力才 变形,说明颗粒间有结合力,即屈服值。

□屈服值形成的原因(颗粒间结合力的来源):

颗粒聚集为坯料时,疏松结合水成为毛细管水,依靠毛细管力扯紧 相邻两颗粒,形成结合力。毛细管越细(粘土颗粒越细),结合力越大。



从流变性的表现看:形变时不开裂,说明形变过程存在某种连系,称为延伸能力。 出现裂纹前的最大变形量为延伸变形量。

□形变(延伸量)产生的原因: 若给存在结合力的某一晶片一个滑移力, 其位移量(不开裂时)取决于疏松结合水的 厚度,厚度越大,位移量越大。延伸量越大, 屈服值越小。

❖ 可塑泥团的流变特性

> 如何衡量可塑性的大小:

同一种粘土或坯料, 加入不同的水量,其屈服 值与延伸量的变化不同。

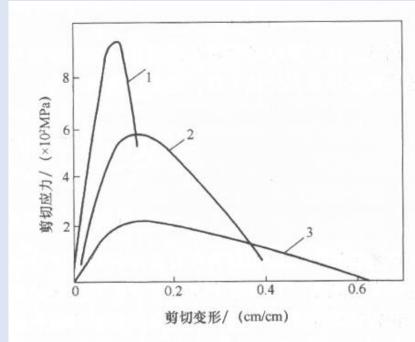
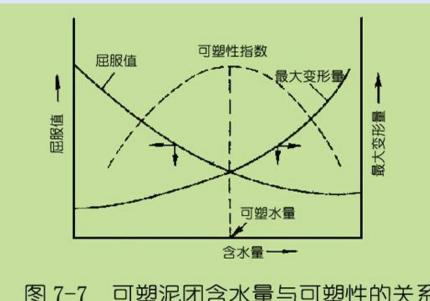


图 2-17 某黏土的含水量与其应力-应变曲线的关系 1-水分 35% 2-水分 40% 3-水分 45%

❖可塑泥团的流变特性

> 可塑性与含水率的关系:

•用屈服值(F)×延伸量(L) (成型性能)与含水率作图, 关系如右图,由图可以看出:



可塑泥团含水量与可塑性的关系

- 含水率过大或过小,屈服值与延伸量乘积都小。含 水率合适,乘积大。
- 通常用屈服值与延伸量的乘积来表示可塑性, 塑性指标。

❖ 影响泥团可塑性的因素 (P132)

- 泥料允许变形量越大,成型性能越好;泥料的变形量与化学组成、水分含量、颗粒度、离子交换量、触变性(厚化度)、应力作用时间和作用方式有关。
- •矿物种类 (颗粒细小、解理明显、水膜较厚)
- •固相颗粒大小和形状(<u>颗粒细小、板状柱状</u>)
- •吸附阳离子的种类(交换能力强)
- •液相的数量和种类(量大、粘度高)

❖ 可塑泥团的颗粒取向

▶颗粒取向定义:

经过练泥的可塑泥团,其片状颗粒受外力的作用会 沿其尺寸最大方向(长轴方向)重叠排列。这种颗粒 在平面内择优取向的现象就是颗粒取向。

▶颗粒取向的原因:

- 颗粒形状不规整,不对称。受挤压时,颗粒发生滑移 或转动,空隙减少,致密度增加。
- 颗粒最后以平面重叠在一起,占体积最小,处于稳定 状态。

▶颗粒取向与收缩、变形的关系

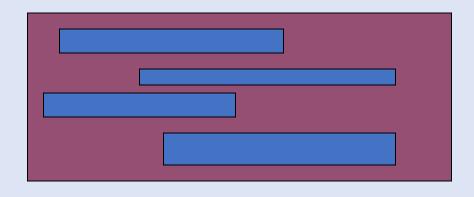
- □无定向排列: 在任何方向上颗粒取向是统计地均匀排列。
- □定向排列:颗粒沿一个方向排列。
- □无定向排列的坯体在各方向上的收缩是一致的。
- □定向排列收缩有差异,定向化程度越高,则各方向 收缩差异越大。
- □在练泥机挤出的泥段,在不同深度有收缩梯度,引

起变形和开裂。

▶颗粒取向与产品性能

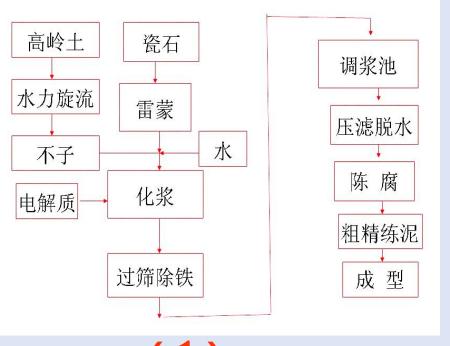
- □一般,试样平行于颗粒排列方向的抗折强度比垂直于 排列方向的要小。
- □但电瓷击穿在平行于颗粒定向排列方向上的要比垂直

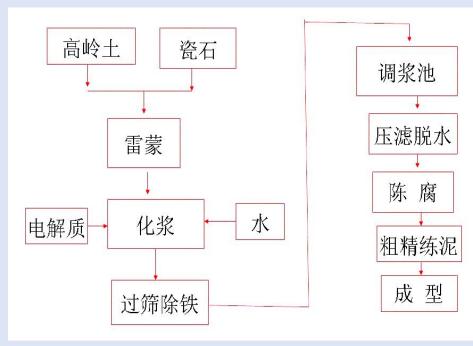
于颗粒定向方向上的小。





- >可塑性泥料制备
- ■利用瓷石雷蒙粉和高岭土不子



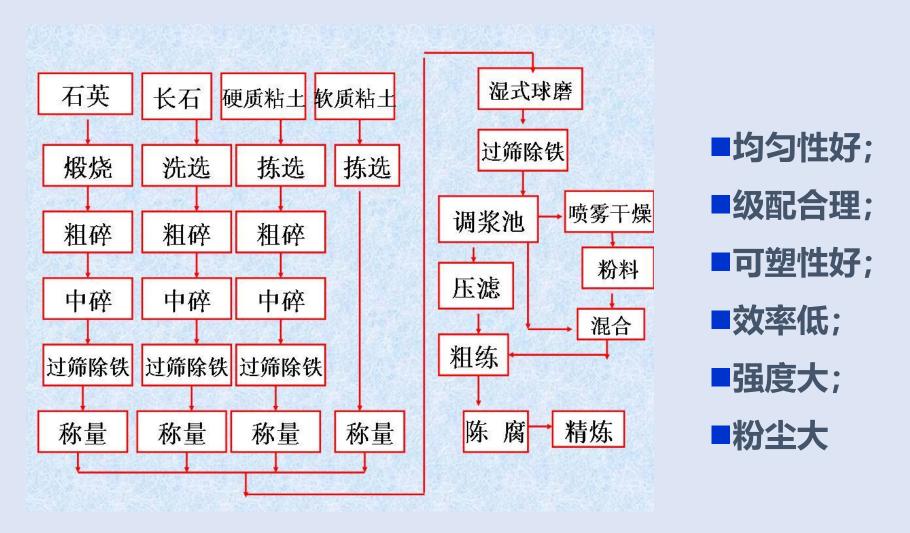


1) (2

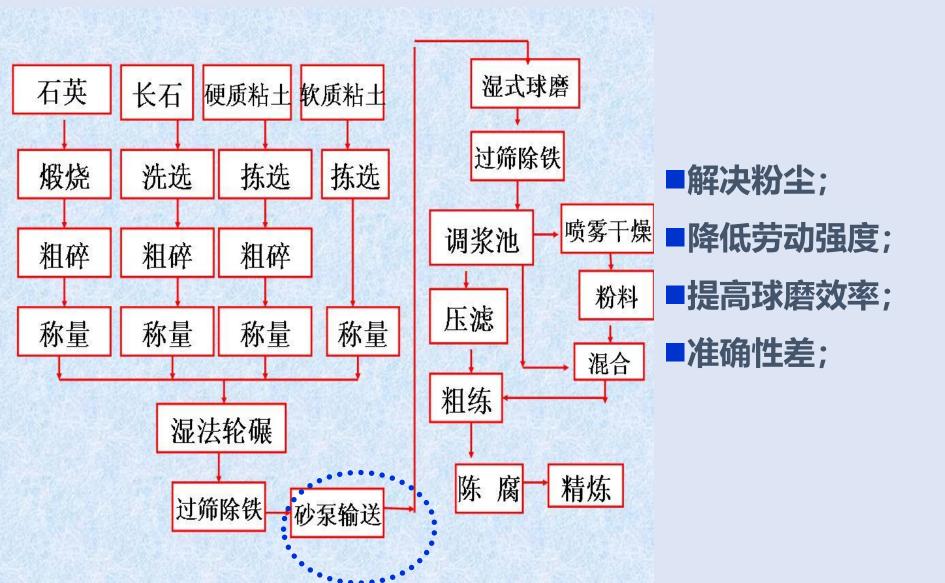
- ▶特点:
- ■不用球磨;
- ■原料专业化生产, 利于品质提高;
- ■雷蒙粉含铁量高,级比不合理;
- ■粉尘大



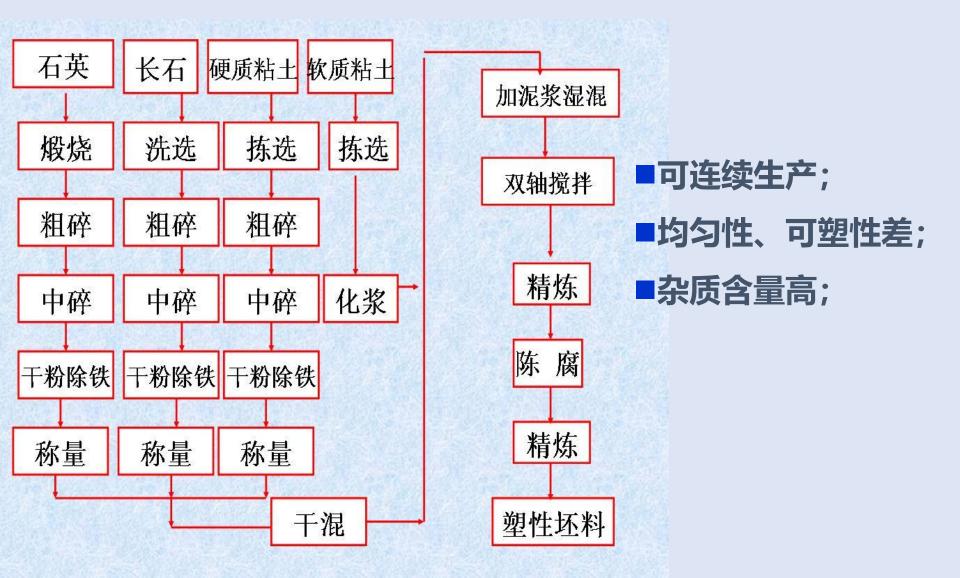
■硬质干粉料和粘土湿式球磨前配料



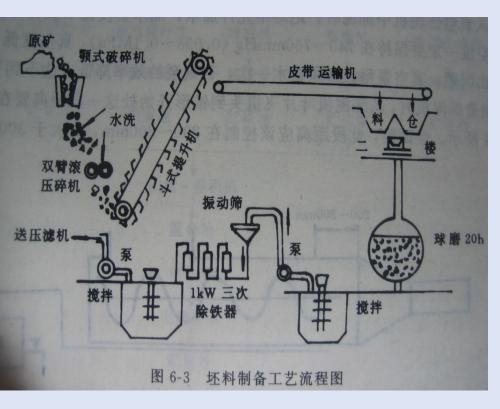
■硬质干粉料和粘土湿式球磨前配料

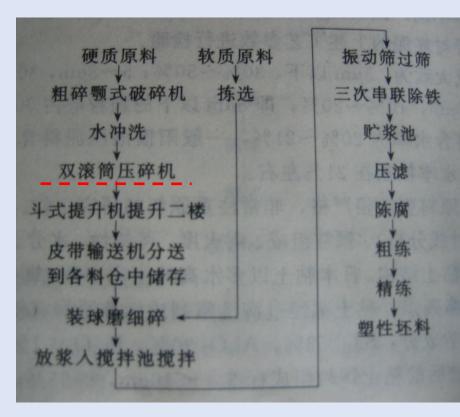


■干粉湿混不球磨



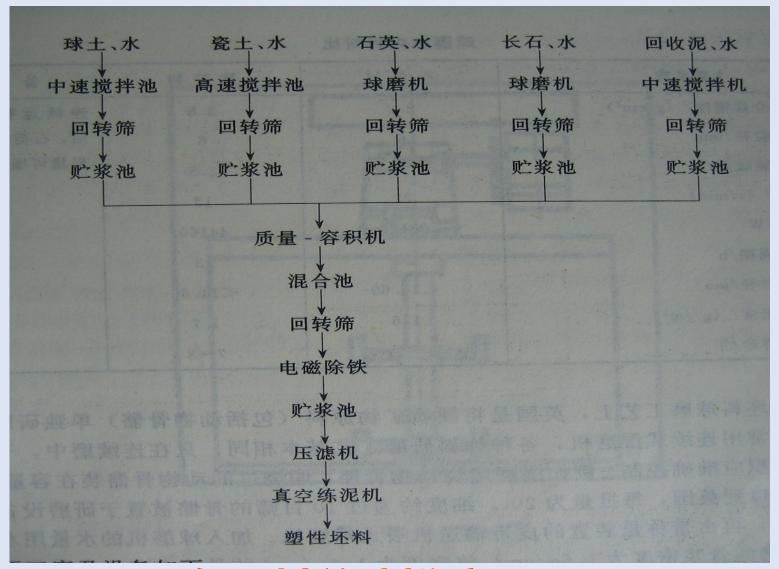
■日本坯料制备





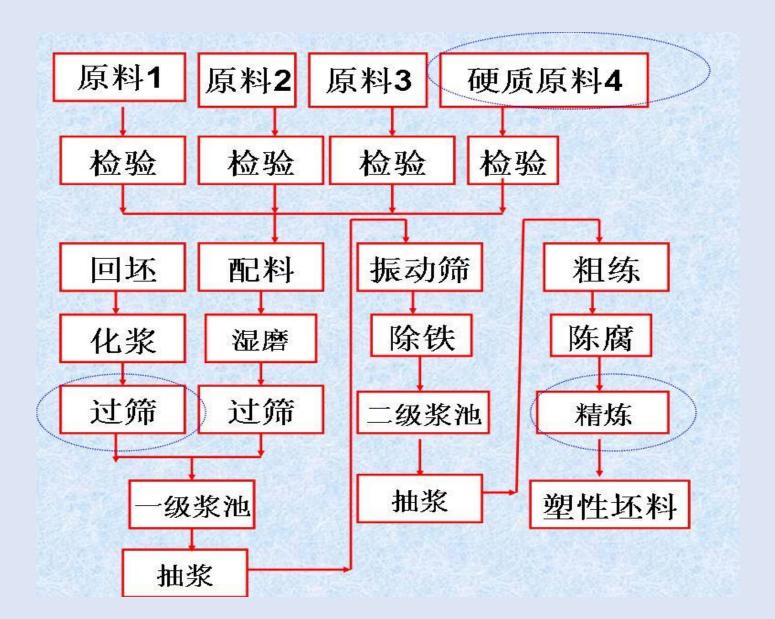
- ■粘土原料标准化;
- ■双轮轮碾机;
- ■10um;

英国坯料制备



各原料单独粉碎

华联坯料制备



■工艺控制

〉原料选择和洗料

- ■软质原料冲洗
- ■硬质原料挑选
- ■石英粉碎
- ■回坯泥处理



一雷蒙或轮碾机粉碎

- ■严格控制细度
- ■污染
- ■更换原料时,清理
- ■250目筛余0.04-0.3%



>球磨

- ■球磨前含水量
- ■球磨机参数
- ■内衬及研磨体 球石磨损
- ■细度控制

250目0.3-0.5%

比重: 1.6



〉除铁、脱水

- ■严格除铁
- ■压滤
- ·提高泥浆温度 (40-60°C)
- ·加入CaCl₂ (0.1-0.2%), 促进聚沉
- •压力逐步提高
- •轻洗榨泥布



>真空练泥

■均匀水分

22%-25%

- ■提高致密度
- ■提高可塑性
- ■多次练泥
- ■陈腐



3.3 注浆坯料

◇注浆料的基本要求

流动性好:保证产品造型完全和浇注速度。

水分: 28%-38%,

- 悬浮性好:料浆久置,固体颗粒长期悬浮不致分层沉淀。
- 触变性恰当: 过大: 易填塞泥浆管道 影响料浆输送;

过小: 生坯强度不够, 影响脱膜和修坯质量,

脱膜后坯体易塌陷。

- ▶ 滤过性好:水分在石膏模的压力下容易扩散、迁移,在短时间内成坯。
- ▶ 收缩要小

3.3 注浆坯料

- ▶排湿性能
- >强度高(挺实能力高)
- > 气孔少
- > 空浆性能好
- > 收缩要小

通过强可塑性粘土用量、泥料细度、含水率、陈腐时间、泥浆温度及添加剂来控制

◇注浆料的基本要求

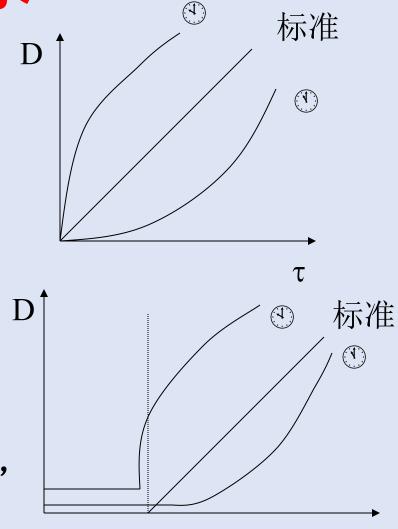
- > 提高吃浆速率的途径:
- **泥浆组成**: 塑性料与脊性料配比 颗粒、细度、添加剂种类和量
- 改善注浆工艺条件: 泥浆温度、真空处理、预榨泥、降低水分 强化注浆(真空、压力、离心等)
- 改善石膏模型性能:石膏水比例、石膏浆搅拌、真空处理

成坯速率与生坯致密度有关,综合考虑!

◇注浆料的基本要求

> 陶瓷泥浆的流变特性

- 流变曲线分为两类:
- •① 非线性牛顿体: η= τⁿ/D 特点: 曲线都通过零点。
- ①凹向轴,为胀流体,负触变。 泥浆越搅越稀。瓷釉浆。n<1
- ①凸向轴,为粘滞体,正触变。 泥浆越搅越稠。n > 1
- •② 宾汉体:特点:有一定的屈服值,曲线都不通过零点。



• 注浆用的泥浆属宾汉体(介于溶胶-悬浮体-粗分散体系之间)

一影响泥浆流变特性的因素

•① 泥浆的浓度

浓度增加,屈服值变大;流动曲线形状不变,流动曲线沿横 轴右移。

• ②固相颗粒的含量、大小和形状

瓷泥浆中固相颗粒,介于溶胶—悬浮体—粗分散体系之间的一种特殊系统。即具有溶胶的稳定性,又会聚集沉淀。胶体颗粒由可塑粘土引入。

颗粒分布与体系中大小颗粒比对流变性起主导作用。

•③电解质的加入(分散性提高)

一影响泥浆流变特性的因素

4陈腐

新鲜调制的泥浆及解凝程度不够的泥浆,其流变性能是不稳定的;陈放过程中粘度和屈服值会逐渐加大,往往需要存放几天,几周才会稳定下来。

- •⑤有机物质
- ⑥可溶性盐类



一影响泥浆浇注性能的因素

- (一)流动性
- 固相含量、颗粒大小和形状
- 泥浆的温度
- •水化膜的厚度
- ·泥浆的pH值
- •电解质的作用

一影响泥浆浇注性能的因素

注浆过程分三个阶段:

(1) 泥浆注入石膏模,石膏模吸水形成薄泥层。

动力:石膏模的毛细管力。毛细管越细,水的表面张

力越大,脱水推动力越大。阻力:石膏模和坯体。属

物理脱水过程。

薄泥层的形成:石膏模—颗粒间;颗粒—颗粒间的范德华力使颗粒吸附于石膏模,形成薄泥层。

- (2)形成雏坯: 动力:水分的浓度差。
- (3)收缩脱模阶段。

>影响泥浆浇注性能的因素

- (二) 吸浆速度
- 降低泥层阻力。减少细颗粒的含量,增加粗颗粒的含量。水分含量少。
- 提高吃浆过程的推动力:

石膏模:具有最大的毛细管力。

压力注浆。

• 提高泥浆的温度,提高模型的的温度。



一影响泥浆浇注性能的因素

- (三) 脱膜性
- 降低脱模系数: G大: 坯体致密, 水分含量少, 强度大。

G小: 坯体疏松,水分含量大,强度低。

•影响脱模系数的因素:

透水性,透水性小,G小。

模型和坯体界面的结合力。

模型和坯体界面形成粗颗粒表层时,界面结合力小,G大。

坯体的形状。

一影响泥浆浇注性能的因素

- (四)挺实能力
- •脱模时,坯体的湿强度。粘土含量大,湿强度大。
- (五)加工性
- •与生坯强度有关。

❖ 注浆过程中的物理—化学变化

- ▶物理脱水过程
- 泥浆泥浆注入石膏模,石膏模吸水形成薄泥层。

动力:石膏模的毛细管力。毛细管越细,水的表面 张力越大,脱水推动力越大。

阻力:石膏模和坯体。

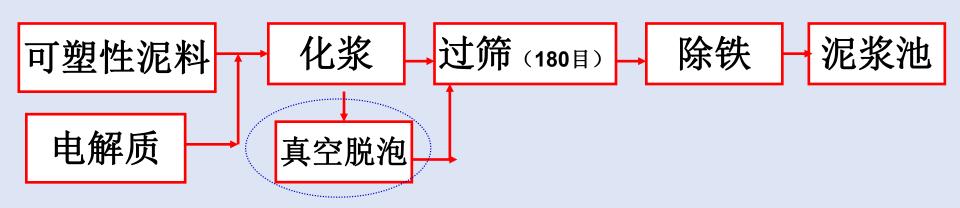
薄泥层的形成:石膏模—颗粒间;颗粒—颗粒间的 范德华力使颗粒吸附于石膏模,形成薄泥层。

❖ 注浆过程中的物理—化学变化

- •化学凝聚过程
- · 泥浆溶解少量的CaSO₄
- CaSO₄和泥浆中的Na—粘土、硅酸钠发生离子交换。
 Na—粘土+ CaSO₄—— Ca—粘土 + CaSiO₃ + Na₂SO₄
 近石膏模表面的Na—粘土变为Ca—粘土,泥浆聚沉在石膏模壁上。

Na₂SO₄ 是水溶性的,进入毛细管中,烘干模型时,以白色丛毛状结晶的形态析出。

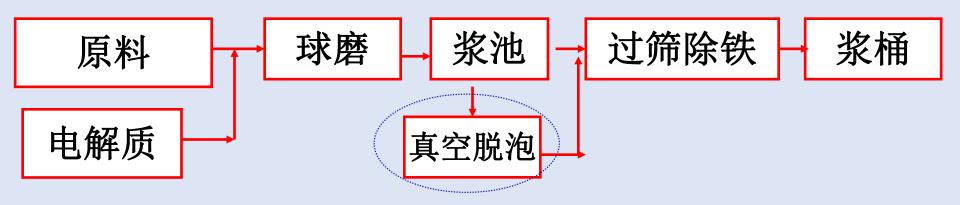
- ❖ 注浆坯料制备
 - ▶球磨、压滤、化浆 (真空脱泡)



优点: 脱去可溶性离子

缺点:复杂

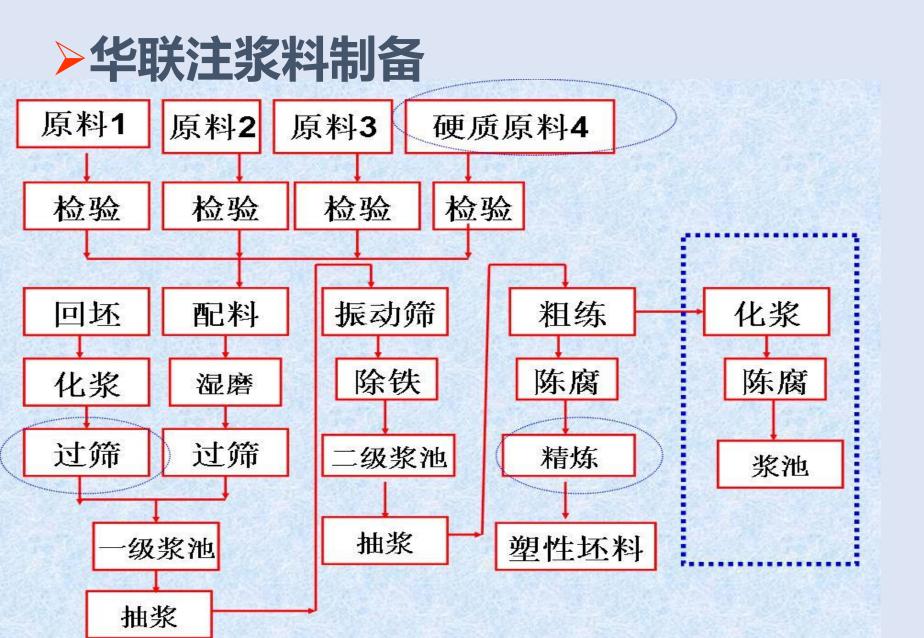
▶球磨化浆



优点: 工艺简单

缺点: 泥浆稳定性差





◇干压粉料的质量要求

团粒:将细碎后的陶瓷粉料制备成具有一定粒度的坯料,使之适用于干压和半干压成型。

- ▶ **团粒流动性好**: (0.2-0.5mm) 保证致密度 压坯速度
- 堆积密度大:体积密度大,气孔率下降,压缩比降低
- > 含水率及水分均匀性:

成型压力大-含水率较低;压力小-含水率高

- > 颗粒形状、大小粒度分布
- > 流动性好

❖ 粉料的工艺特性

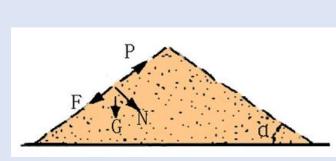
- ◈干压和半干压粉料属0.1μm—1mm的固体颗粒,属粗分散体系。
- (一)粒度和粒度分布直接影响坯体的致密度、收缩率、强度。
- (二) 粉料的堆积特性 最紧密堆积。三级颗粒级配。



❖ 粉料的工艺特性

- (三)粉料的拱桥效应 粉料非球形,表面粗糙。 表面有电荷 自由堆积的孔隙率比理论值大。
- 〇四)粉料的流动性
 粉料由分散度高的固体小颗粒组成,具有一定的流动性。
 影响流动性的因素:

颗粒的大小——大,流动性好。 颗粒形状——球形颗粒流动性好。 粒径分布——等径。



❖ 粉料的致密化过程

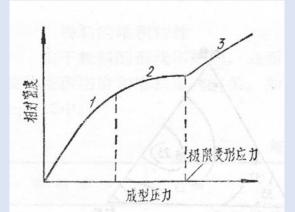
- (一) 密度的变化
- 用机械加压粉料时,粉料高度变化,空气含量减少,密度增大:
 - 1、排除假颗粒间空隙
 - 2、排除真颗粒间空隙
 - 3、密实阶段
- •影响坯体致密度的因素:
 - 1、粉料装模时自由堆积的气孔率
 - 2、压力
 - 3、加压时间
 - 4、颗粒间摩擦力
 - 5、坯体的形状(模具)、尺寸和粉料的性质

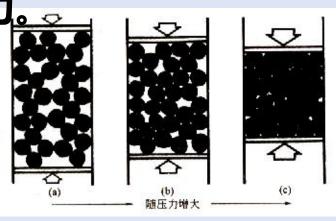
- ❖ 粉料的致密化过程
- (二)强度的变化
 - 1、颗粒间接触不大,强度较小。
 - 2、弹性—塑性阶段,颗粒间接触增大,强度直线 上升。
 - 3、强度变化不大。



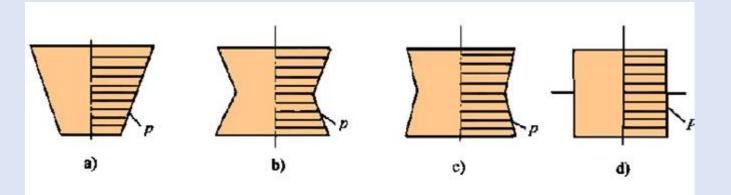
- ❖ 影响坯体密度的因素
 - (一) 成型压力
- (1) 克服粉料的阻力P1成为净压力。它包括颗粒相对位移时所需克服的内摩擦力及使粉料颗粒变形所需的力。
- (2) 克服粉料颗粒对模壁摩擦所消耗的力P2, 称为消耗压力。所以压制过程中的总压力P=P1+P2, 这

就是一般所说的成型压力。。





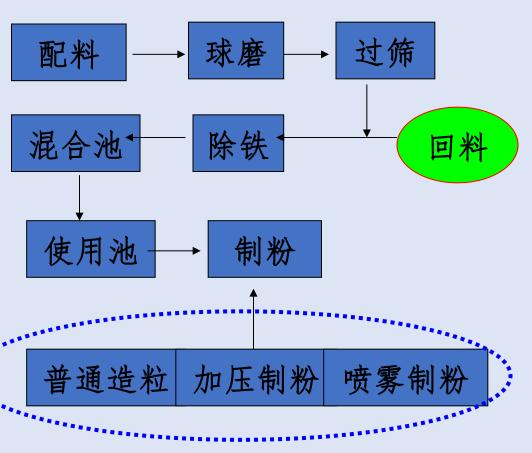
- ❖ 影响坯体密度的因素
- (二)加压方式
- ▶单面加压时,坯体中压力分布是不均匀的。不但有低压区,还有 死角。为了使坯体的致密度均匀一致,宜采用双面加压。
- ▶双面同时加压时,可消失底部的低压区和死角,但坯体中部的密度较低。
- ▶若两面先后加压,二次加压之间有间歇,利于空气排除,使整个 坯体压力与密度都较均匀。
- >如果在粉料四周都施加压力 (等静压成型),则坯体密度最均匀。



❖ 影响坯体密度的因素

- (三)加压速度
- 开始加压时,压力应小些,以利于空气排除,然后短时间内释放此压力,使受压气体逸出。初压时,坯体疏松,空气易排出,可以稍快加压,当用高压使颗粒紧密靠拢后,必须缓慢加压,以免残余空气无法排出,以致释放压力后,空气膨胀,回弹产生层裂。
- 为了提高压力的均匀性,通常采用多次加压。

◇干压粉料的制备





第四章 陶瓷成型方法与模具

主要内容

- ❖ 4.1 可塑成型
- ❖ 4.2 注浆成型
- ❖ 4.3 压制成型
- ❖ 4.4 成型模具



概念及分类

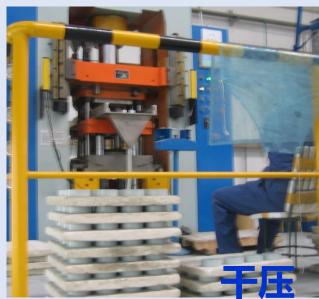
■成形:

对制备好的坯料,通过一定的方法和手段,迫 使坯料发生形变,制成具有一定形状大小坯体 的工艺过程称为成形,其中所用的方法或手段

叫做成形方法。







概念及分类

- ■成形应满足的条件
 - ◆成形体应符合产品图纸或样品要求;
 - ◆生坯有足够的力学性能;
 - ◆坯体结构均匀
 - ◆成形适应生产组合



器型设计与成形方法选择

■器型设计:



实用 可加工经济 美观



器型设计与成形方法选择

■成形方法选择依据:

- ◆产品形状、大小和厚薄
- ◆坯料的工艺性能
- ◆产品的产量和品质要求
- ◆成形设备易操作、强度小、便于联动
- ◆技术指标高,经济效益好 品质高、设备先进、周期短、成本低

■定义:

利用模具或刀具等的运动所造成的压力、剪力, 挤压等外力对具有可塑性的坯料进行加工,迫使 坯料在外力的作用下发生可塑变形,制成坯料。

- ■优点: 外力小、模具要求不高、操作简单
- **■缺点**: 水分高、易变形、泥性要求高

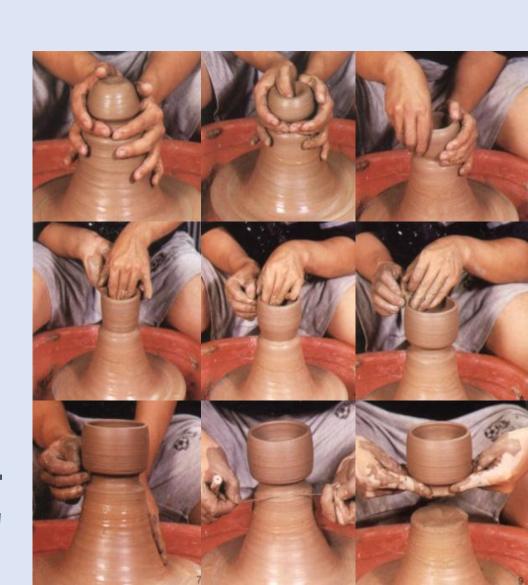
■ 分类:

- ◆拉坯成形
- ◆挤出成形
- ◆注射成形
- ◆轧膜成形

- ◆旋压成形
- ◆滚压成形
- ◆塑压成形
- ◆车坯成形

≻拉坯成形

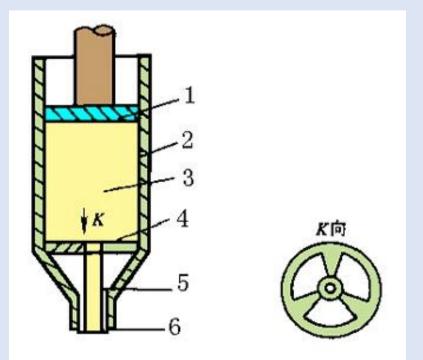
- ◆设备: 辘轳机
- ◆产品种类: 圆形制品
- ◆水分要求: 23-26%
- ◆坯体品质:表面粗 糙、尺寸精度差、易 变形



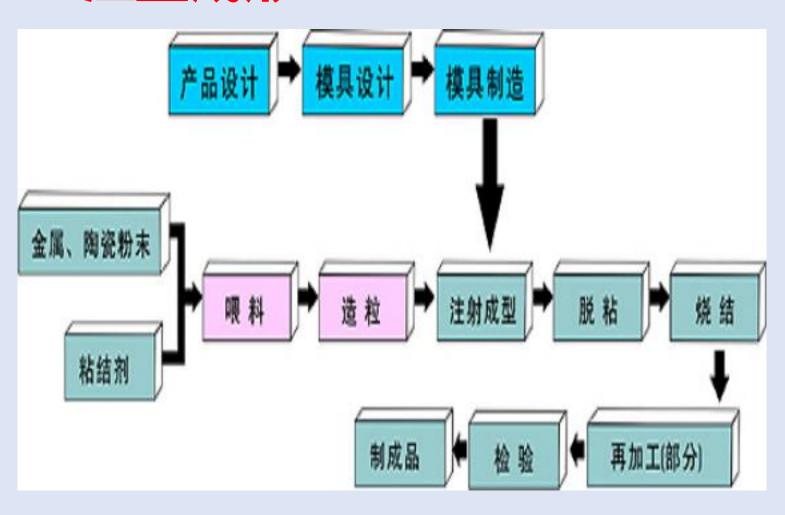
■挤出成形:

将真空练制的泥料,放入挤制机内,一头可以对泥料施加压力,另一头装有机嘴即成型模具,通过更换机嘴,能挤出各种形状的坯体。

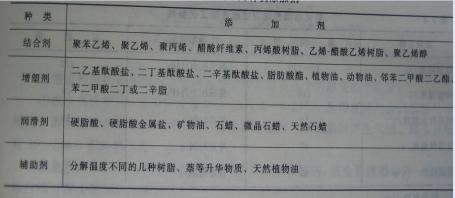




■注塑成形:

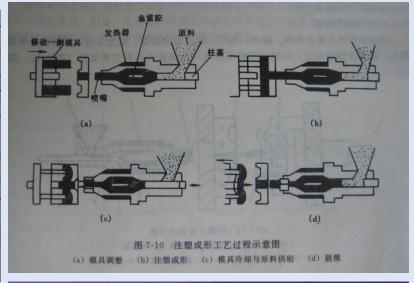


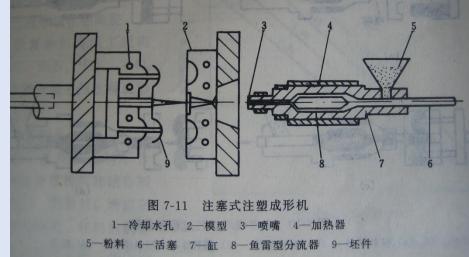
■注塑成形:



注塑成形坯料配方举例:氧化铝 100 份,乙烯-醋酸乙烯基聚合物 4.96 份,甲基酸丁脂 4.96 份,石蜡 (68~70℃) 5.16 份,二丁酞酸酯 2.33 份。

2. 成形过程





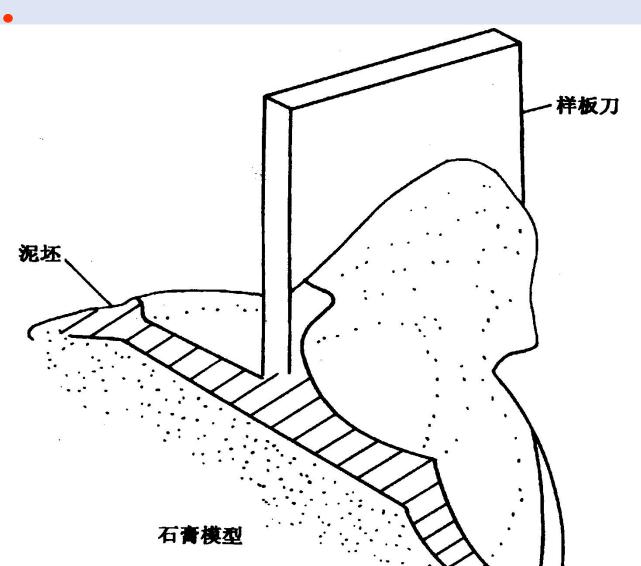


■扎膜成形:

这是新发展起来的一种可塑成型方法,适宜生产 1mm以下的薄片状制品



■旋压成形·



■旋压成形:

- >特点与控制:
- ◆要求屈服值低、含水量高(21%-26%)、易变形
- ◆转速随产品形状而变化
- ◆石膏模、样板刀、模座主轴对准 "中心"
- ◆生坯致密度差
- ◆设备简单,使用方便
- ▶成形缺陷:
- ◆夹层开裂。
- ◆外表开裂。

▶成形产品:

圆形制品如盘、碗、 杯、蝶、缸等

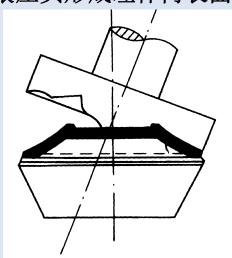
■滚压成形:

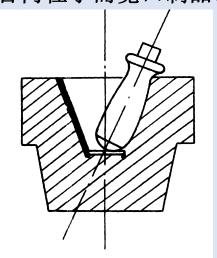
- ❖旋压基础上发展起来的。
- ❖ 扁平的刀→锥形或圆柱形的圆转体——滚压头

阳模滚压一外滚压: 滚压头决定坯体外形的大小,适合扁平状 宽口且坯体内表面有花纹的产品。

阴模滚压一内滚压: 滚压头形成坯体内表面,适合内径小而宽口制品。

泥料与滚压头接触面 大,受压时间长,受 力均匀,坯体致密均 匀,强度较大,不需 加水赶光表面,减少





■滚压成形过程:





■滚压成形:

- >特点与控制:
- ◆阳模泥料水分20%-23%、可塑性高; 阴模21%-25%, 可塑性低
- ◆坯体致密、表面光滑、不易变形
- ◆产量大, 品质好、容易自动化
- ◆需要大量模具
- ▶成形缺陷:
- ◆鼓气
- ◆抬刀缕

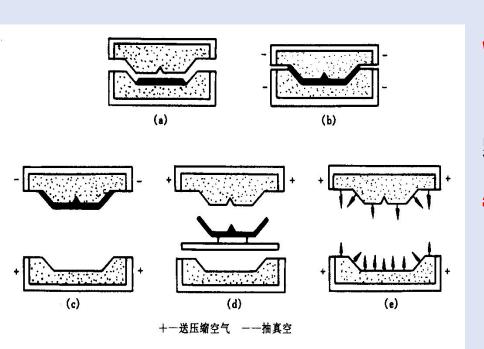
≻成形产品:

圆形制品如盘、碗、 杯、蝶、缸等

■塑压成形:

泥料于模型内常温压制成坯。

模型内部设置多孔性纤维管,通压缩空气或抽真空



优点: 可成型异型盘碟类产品成型时施加一定压力,致密度↑

缺点: 对模具强度要求较高

■塑压成形过程:







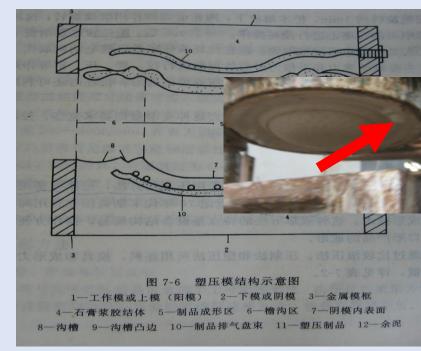






■影响塑压成形因素:

- > 塑压模具的致密度
- > 檐沟区的设计
- > 塑压模的透气性
- ▶ 模具的尺寸、形状和定位 要严格
- ➤塑压模水分的排除(0.7 MPa)





■车坯成形:



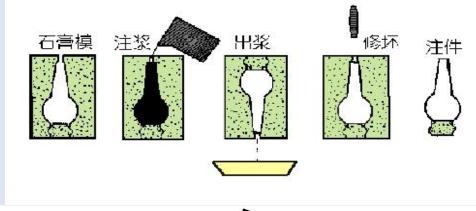
■定义:

注浆成型(传统)一在石膏模的毛细管力作用下,含一定水分的粘土泥浆脱水硬化成坯的过程。

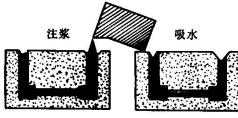
注浆成型(现代)一具有一定液态流动性的成型方法

■分类:

- > 基本注浆
- > 强化注浆
- > 其它注浆方法

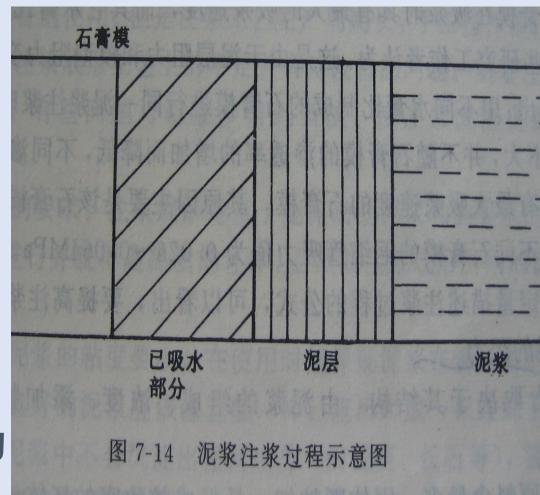








- ■注浆过程(三个阶段):
- **▶**薄泥层阶段
- **▶形成注件阶段**
- →脱模阶段
- ▶模具毛细管力
- **▶**薄泥层两侧水分差
- >脱模阶段
- ■阻力: 薄泥层阻力



- ■提高注浆速率:
- ▶降低泥层阻力
 泥浆组成、浓度、添加剂
- >提高吸浆过程推动力
- ◆提高石膏模毛细管力(石膏水比: 100: 78)
- ◆增大泥浆与模型压力差 (压力、真空、离心 注浆)
- >提高泥浆和模型的温度

■定义:

▶ 空心注浆: (单面注浆) 一石膏模没有型芯, 泥浆 注满模型后, 待模型内壁粘附一定厚度的坯体后, 将 多余泥浆倒出, 然后带模干燥。

坯体外形一模型工作面 坯体厚度一吸浆时间(模温,湿度,泥浆性质) 适合:小件,薄壁产品

■注浆过程:









■定义:

▶ 实心注浆: 泥浆注入外模与型芯之间,石膏模从内外两个方向同时吸水。注浆过程中泥浆量不断减少。须不断补充泥浆,直至全部硬化成坯。

坯体外形一外模工作面

坯体内形一模芯工作面

坯体厚度一外模与模芯的空腔

适于: 坯体内外表面形状、花纹不同, 大型, 厚壁的产品。

■注浆过程:









■注浆过程对泥浆要求:

空心注浆: 比重小,稳定性好,触变性稍小

实心注浆: 比重大, 触变性稍大, 泥浆颗粒稍粗





4.2 强化注浆

■强化注浆及分类:

基本原理:施加压力提高吸浆速度和坯体强度 据加压方式不同可分为:真空注浆,离心注浆,压力 注浆,电泳注浆

- 1 真空注浆: 模外抽真空, 模型放于负压的真空室中由于模内外压力差,提高注浆推动力,提高吸浆速度减少坯体气孔,针眼
- 2 离心注浆: 向旋转的模型内注入泥浆,在离心力作用下,泥浆紧靠模型脱水成坯,其中气泡较轻,集中于中间部位,最后破裂消失。

特点:致密度高,厚度均匀,变形较小 对泥浆要求:粒度分布窄,否则大颗粒集中表面, 小颗粒集中内部,导致制品收缩不均。

■强化注浆及分类:

3压力注浆:通过提高泥浆压力来提高注浆过程推动力加速水分扩散,可缩短注浆时间,减少坯体干燥收缩和脱模后坯体的水分。

加压方式:提高浆桶高度或引入压缩空气根据加压大小:

高压注浆>2MPa 高强度树脂模中压注浆0.15~0.4MPa 高强度硫磺模,树脂模型微压注浆<0.03MPa 石膏模

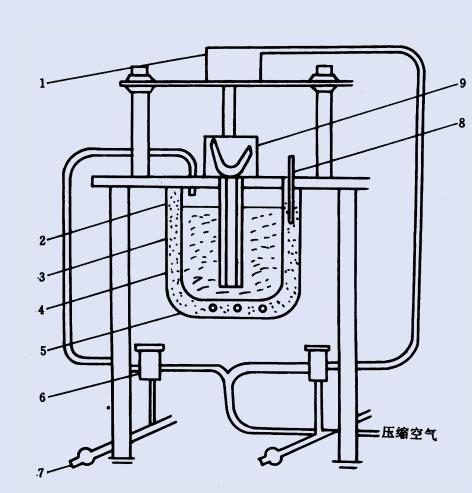
压力注浆特点:

- (1) 缩短注浆时间
- (2) 减少坯体干燥收缩,提高坯体致密度
- (3) 压力注浆降低坯体脱模后留有的水分

■其它注浆方法:

>热压注成形:

特殊的注浆成型方法,用 于瘠性料的特种瓷,电子 瓷, 氧化物陶瓷和金属陶 瓷。以有机结合剂为分散 介质, 固体颗粒为分散相 ,在一定温度下(70— 85℃)配成料浆,在金 属模具中成型。



>热压注成形:

◆ 成型

蜡浆温度: 60—75℃

钢模温度: 20—30℃

压力: 0.3—0.5MPa

◆ 排蜡: 埋烧

温度: 900—1100℃

埋在吸附剂中,60℃开始熔融,120℃以上挥发。

吸附剂:氧化铝,氧化镁,氧化硅,滑石粉等。

吸附剂开始吸附蜡浆,然后挥发或氧化。

注意:缓慢升温,否则易起泡分层。

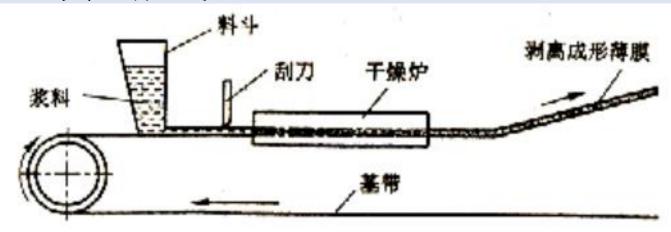
- ◆ 素坯加工
- ◆ 烧成

■其它注浆方法:

>流延法:

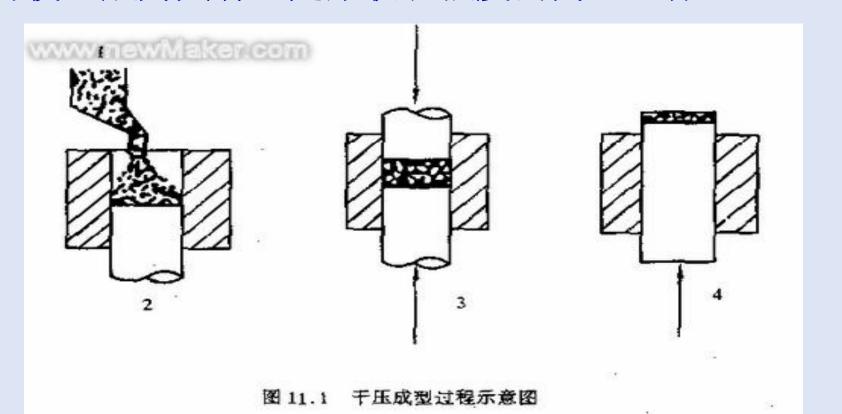
流延法成型:主要用来成型超薄瓷片 <0.05mm

- ◆ 浆料:粉料+塑化剂
- ◆ 增塑剂、流化剂、抗聚剂
- ◆ 搅拌除泡、真空脱气



■干压成形原理:

将含水一定水分的粒状粉料填充到模型之中,施加压力使之成为具有一定形状和强度的陶瓷坯体。









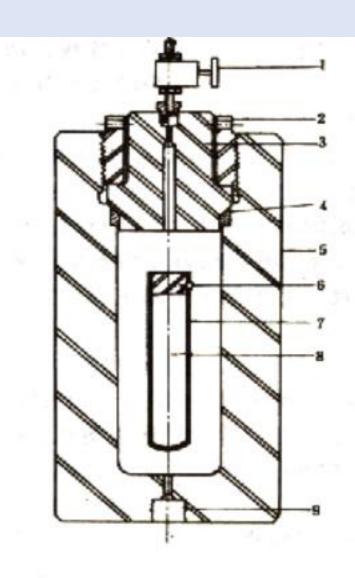


■等静压成形:

等静压成型:

装在封闭模具中的粉料各个 方向同时均匀受压成型的方 法。

根据成型温度可分为常温等静压,冷等静压(CIP)和热等静压(HIP)



1一排气阀;2一压紧螺母;3一顶盖;4一密封圈; 5一高压容器;6一橡皮塞;7一模套; 8一压制坯料;9一压力介质人口

■等静压成形:





■模具分类:

>模具的放尺

成型时长度(模具长度) L₀ 烧后长度L,以成形坯体为基准。

产品收缩率为
$$\epsilon_0 = (L_0-L) / L \times 100\%$$
 则 $L_0 = L / (1-\epsilon_0)$

若产品L和收缩率ε。已知,则可算出模具尺寸。

以烧后长度为基准计算放尺率 s,

则
$$L_0 = (1+\epsilon_0) L$$
 $\epsilon_0 = s/(1+\epsilon_0)$ 或 $s = \epsilon_0/(1+\epsilon_0)$

■模具分类:

▶石膏模:膏水比可塑性100:60-70;

注浆100:70-90

- >新型多孔模具
 - 1、多孔塑料模
 - 2、无机填料模
 - 3、素陶模具
 - 4、多孔金属模
- ▶压制成型用金属模
- ▶等静压成型用弹性模
 近年来多采用高强度树脂模



■不同成形方法模具比较:

成型方法	滚压法	压制法	塑压法
坯 料	可塑坯料(坯料制备简单,成形过程中要排余泥)	粉料(坯料制备复杂,成形过程 中要排气)	可塑坯料(如何在成形过程中排除余泥)
模 具	石膏模具(造价低,强度低,一 模一坯)	金属模(造价高,强度高,一模多坯)	石膏模(如何实现一模多坯)
成形力	机械挤碾力(成形力小)	液压冲击力 (成形力大)	液压冲击力(如何提高模具的) 压强度)
坯体形状	圆形	广口或扁平状	广口或扁平状

■母模制备过程:



■工作模制备过程:













第五章 坯体的干燥

主要内容

- ❖ 5.1 干燥过程
- ❖ 5.2 干燥制度的确定
- **❖** 5.3 干燥方法



■干燥目的

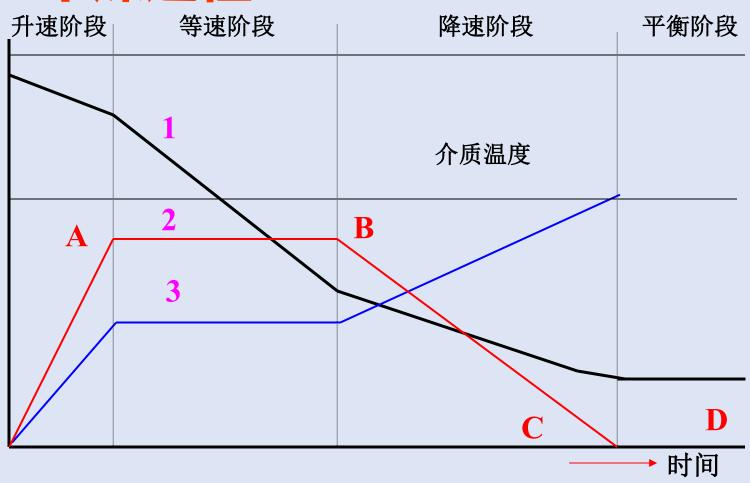
排除坯体中的自由水分,同时赋予坯体一定的干燥强度,满足搬运以及后续工序(修坯、粘结、施釉)的要求。

■主要内容

- > 干燥过程
- > 成型方法对干燥收缩的影响
- > 干燥开裂产生的类型及条件
- > 坯体干后性质的影响因素



■干燥过程



1—坯体含水率 2—干燥速度 3—坯体表面温度

■干燥过程

干燥速度取决与内部扩散速度和表面汽化速度两个过程可分为四个阶段:

1、升速阶段

短时间内,坯体表面被加热到等于干燥介质湿球温度的温度,水分蒸发速度很快增大,到A点后,坯体吸收的热量和蒸发水分耗去的热量相等。 时间短,排除水量不大。

2、等速干燥阶段

坯体表面蒸发的水分由内部向坯体表面源不断补充, 坯体表面 总是保持湿润。

干燥速度不变,坯体表面温度保持不变,水分自由蒸发。

到B点后,坯体内部水分扩散速度开始小于表面蒸发速度,坯体水分不能全部润湿表面,开始降速阶段,体积收缩不大

B——临界水分点

■干燥过程

3、降速干燥阶段

表面停止收缩,继续干燥仅增加坯体内部孔隙干燥速度下降,热能消耗下降,坯体表面温度提高。

4、平衡阶段

坯体表面水分达到平衡水分时,干燥速度为0 干燥最终水分取决与干燥介质的温度和湿度



■干燥收缩

成型中: 受力不均,密度、水分不均匀,定向排列等都会造成干燥过程中制品的不均匀收缩。

1、可塑成型:

- 1) 旋坯干燥变型可能性 > 滚压成型
- 2) 挤制成型:存在颗粒定向排列,泥段轴向、径向干燥收缩不同。距中心轴不同位置,收缩不一致,愈远密度越高,收缩下降。

2、注浆成型:

颗粒定向排列

靠近吸浆面(石膏模工作面) 致密度提高,水分下降 远离吸浆面(石膏模工作面) 致密度下降,水分提高 粘结各部件时留下的应力

■干燥收缩

3、压制成型: 粉料水分、 堆积、受力不均匀 等静压成型: 含水率低, 密度大且均匀, 几乎无 收缩变形。



■干燥开裂

1、整体开裂:沿整个体积,产生不均匀收缩,如超过坯体的临界应力,则导致完全破裂。

多见于干燥开始阶段,坯体厚,水分高的坯体开裂几率高。

- 2、边缘开裂:壁薄,扁平的制品多见,边缘干燥速度
- > 中心部位。

多见于坯体表面,边缘张应力 > 压应力

3、中心开裂:边缘干燥速度 > 中心部位,周边收缩结束,内部仍在收缩,周边限制中心部位收缩,使瞬间边缘受压应力,中心部位受张应力。

■干燥开裂

- 4、表面开裂:内部与表面温度、水分梯度相差过大,产生表面龟裂,坯体吸湿膨胀而釉不膨胀,使釉由压应力转变为张应力。
- 5、结构裂纹:常见于挤制成型:泥团组成、水分不均,多见于压制成型:粉料内空气未排除,造成坯体的不连续结构。

■坯体干燥性能

1、与后续工序的关系

要求干坯强度高

最终含水率一定程度上决定坯体的气孔率和干坯强度

- 1)水分过高会降低生坯强度,窑炉效率,施釉后难以达到要求的釉层厚度。
- 2)水分过低则会在大气中吸湿,产生表面裂纹, 浪费干燥能量。
 - 一定的气孔率可保证釉料能粘在坯体上渗透性则保证施釉后坯体内外成分均匀

■坯体干燥性能

- 2、影响干坯强度和气孔率的因素
 - 1) 原料的组成和矿物组成

可塑性提高,干后强度提高

颗粒形状和堆积方式决定干坯强度与气孔率

高岭土:边——面堆积,气孔率高,渗透性好

伊利石: 面——面堆积, 气孔率低, 渗透性低

致密坯体——抗开裂性能好

2) 坯料细度

细度提高,晶片越薄则干后强度提高

■坯体干燥性能

3) 吸附阳离子的种类和数量

Na+ > Ca²⁺ >Ba²⁺ >H+ >Al³⁺ ——>气孔率提高 吸附离子数量多则强度提高 吸附Na+,泥料干后强度最高(粘土颗粒平行排列)

4) 成型方法

可塑: 压力提高,有序排列颗粒较多,强度提高

注浆: 泥浆胶溶程度完全,颗粒面一面排列,强度高,气孔率下降。泥浆胶溶液程度差,颗粒边—面排列,强度低,气孔率提高。

■坯体干燥性能

5) 干燥温度 温度提高,含水率下降,强度提高。

6) 生坯最终含水量

以满足后续工序操作要求为准

含水量高,则强度低,达不到要求的釉层 厚度。

含水量低,则导致坯体从环境中吸湿,浪 费能量且干燥效果差。

■定义

干燥制度——达到一定的干燥速度,各个干燥阶段应选用的干燥参数。

最佳干燥制度——最短时间内获得无干燥缺陷的 生坯的制度。

- ■影响干燥速度的因素
- 确定干燥介质参数的依据



■影响内扩散的因素

- 坯体物料性能影响: 颗粒大小、可塑性
- ▶生坯温度 湿扩散和热湿扩散方向
- > 坯体表面与内部的湿度差



■影响外扩散的因素

- 产干燥介质及生坯表面蒸汽分压
- > 干燥介质及生坯表面温度
- ▶ 干燥介质的流速和方向及生坯表面粘滞气膜的厚度,热量的供给方式等
- ▶其他影响因素 干燥方式、坯体形状、尺寸,干燥器结构类型

■干燥方法

- >对流干燥(热空气干燥)
- ▶工频电干燥
- ▶直流电干燥
- ▶辐射干燥
- ▶综合干燥



- ■干燥介质参数的确定
 - >干燥介质温度
 - ◆坯体性能 (组成、结构、形状、尺寸、厚度大小、含水量等)
 - ◆热能的充分利用及设备因素
 - > 干燥介质的湿度
 - > 干燥介质的流速和流量

室式干燥、隧道式干燥、喷雾干燥、链式干燥及热泵干燥。

室式干燥(室式烘房)

分类: 固定坯架式; 活动坯车式。

地炕式; 暖气式; 热风式; 温度湿度可调。

特点:设备简单,造价低廉,热效率低,干燥周期长。

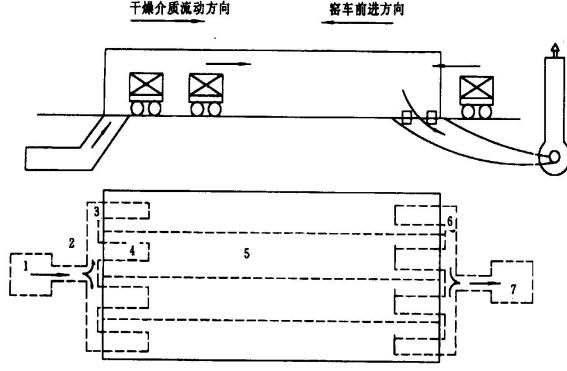




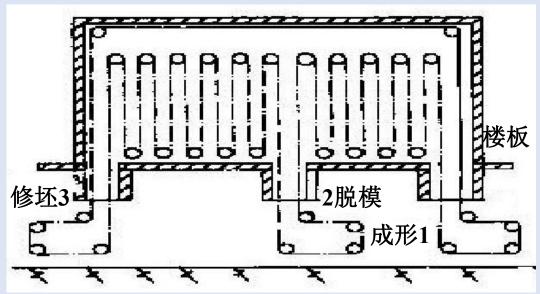
▶隧道式干燥

- 1—鼓分机
- 2—总进热风道
- 3—连通进热风道
- 4—支进热风道
- 5—干燥隧道
- 6—废气排除通道
- 7—排风机





▶链式干燥





常利用隧道窑余热与成形机、自动脱模机、修坯机配套 形成自动流水线。适应中、小件产品,热效率高。 国产链式干燥机比较落后。

→ 棍道传送式干燥• 近年来发展起来的一种与辊道窑一体(下层)的干燥方式。

• 热源: 辊道窑余热或热风机供热。

•特点:热效率高,干燥质量好,干燥后可直接入窑烧成。

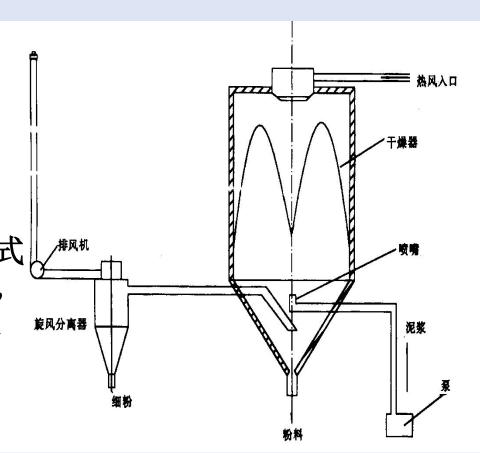


〉喷雾干燥

泥浆含水率: 30%~50% 造雾方式: 压力式、气流式 热空气温度: 400~600℃ 流体流动方式: 逆流式、顺流式

特点:工艺简单,生产效率高,产量大,颗粒流动性好,坯体

强度高,致密度高。



喷雾干燥

■远红外干燥

•红外线:介于可见光与微波之间

波长: 0.75—1000um

近红外波长: 0.75—2.5um

远红外波长: 2.5—1000um

水是红外线敏感物质,入射的红外线频率与含水物质固有振动频率一致时,会大量吸收红外线,使分子振动加速,转变为热能。远红外辐射器包括以下部分:

- 1) 基体: 耐火材料, SiC, 锆英石, 不绣钢, 铝合金
- 2) 辐射涂层: 金属氧化物、氮化物、棚化物 磁化物 与水玻璃等。
- 3) 热源及保温装置: 电、煤气、燃气、油

■远红外干燥

特点:

- 1) 干燥速度快,生产效率高,节省能耗。
- 2)设备小巧,造价低,费用低。
- 3)干燥质量好,表面内部同时吸收,热湿扩散方向一致,均匀,不易产生缺陷。



■工频电干燥

- ▶湿坯体作为电阻并连在电路中。
- >坯体有电阻, 电流通过时产生热量。
- ▶整个坯厚度方向同时加热, 表面由于蒸发水分及向外扩散,湿度低于内部,热湿方向一致,速度快。
- ▶随坯体水分降低,坯体导电性降低,电阻增加,电流下降,放出热量 减少,需增加电压。





■综合干燥干燥方法

▶大型注浆坯: 电热干燥与远红外线干燥

▶日用瓷: 红外线与对流干燥结合交替进行

加速内扩散和外扩散

