

瓷釉制造与搪瓷工艺

郑庆海 闻瑞昌 编译
肖 明 杨庆贞

邵规贤 校
杨賁桐

中国财政经济出版社

1963年·北京

內 容 介 紹

本書內容包括六篇二十一章，主要論述了瓷釉和瓷釉层的物理化学性質，瓷釉制造工艺，鋼板搪瓷和鑄鉄搪瓷过程，有色輕金属和貴金属的搪瓷技术，以及鈦釉的生产。書中大半篇幅是用来講解瓷釉制备工艺及金属的搪瓷技术的。

本書可供搪瓷工业界的广大工程技术人员作为提高专业知识之用，也可备作有关院校硅酸盐系搪瓷专业的教学参考材料。

本書原稿譯文部分，曾得到山西輕工业厅技术处庄順南同志的校閱。書中第六篇鈦釉专論，还由輕工业部硅酸盐处陆更新同志提供不少素材。

瓷釉制造与搪瓷工艺

郑庆海 闻瑞昌 编译
肖明 杨庆贞

邵规贤 校
杨賁桐

中国财政经济出版社

1963年·北京

目 录

編譯者序.....	6
緒論.....	8

第一篇 瓷釉和瓷釉层的物理化学性質

第一章 物質的玻璃态、瓷釉的結構.....	13
第二章 瓷釉熔融物的性質.....	23
1. 结晶性能.....	23
2. 粘度.....	26
3. 表面张力.....	33
第三章 瓷釉和瓷釉层的性質.....	41
1. 密度.....	43
2. 机械性质.....	44
3. 热性质.....	56
4. 瓷釉与金属的密着.....	72
5. 瓷釉层中的应力.....	82
6. 光学性质.....	90
7. 化学稳定性.....	106
8. 电性质.....	119

第二篇 瓷釉制造工艺

第四章 原料.....	123
1. 引入形成玻璃的氧化物的原料.....	124
2. 辅助原料.....	140
第五章 瓷釉的組成.....	164
1. 底釉.....	169
2. 湿法涂搪用的面釉.....	178

3. 干法涂搪用的面釉·····	198
4. 无硼瓷釉·····	202
5. 用于钢板和铸铁上的特种瓷釉·····	207
6. 用于铝、有色贵金属上的瓷釉·····	211
第六章 瓷釉的制备 ·····	214
1. 矿岩原料的准备·····	215
2. 粉料的计算·····	223
3. 粉料的配制·····	229
4. 熔制瓷釉的熔炉·····	231
5. 熔制·····	237
6. 研磨·····	247
7. 瓷釉浆的贮藏·····	253
8. 制品涂搪用瓷釉浆的制备·····	255

第三篇 鋼板搪瓷

第七章 用于搪瓷的鋼板 ·····	262
1. 关于鋼的结构及其相变的概念·····	262
2. 搪瓷用鋼的生产·····	271
3. 对搪瓷用鋼的要求·····	279
4. 鋼板制坯·····	285
第八章 鉄坯搪瓷前的洁淨 ·····	291
1. 生烧·····	291
2. 化学脱脂及电化学脱脂·····	292
3. 酸洗与中和·····	295
4. 用硫酸镍溶液处理·····	301
5. 中和后的干燥·····	302
6. 酸洗工段的设备·····	304
7. 喷砂处理·····	306
8. 在还原气氛中焙烧·····	309

9. 搪瓷前金属准备过程的检查	309
第九章 涂上瓷釉	311
1. 用浸渍法或浇注法涂搪	311
2. 用喷雾法涂搪	313
3. 特种涂搪法	316
4. 废瓷釉的利用	318
5. 搪瓷制品的干燥及干燥设备	319
6. 器皿的饰边	323
第十章 瓷釉的烧成	325
1. 底釉的烧成	328
2. 面釉的烧成	332
3. 搪瓷制品的烧成炉	333
第十一章 搪瓷制品的彩饰	348
第十二章 特种搪瓷法	352
1. 钢制器械	352
2. 钢结构	355
3. 招牌	355
4. 特种钢	356
5. 钢的无底釉搪瓷	356
第十三章 瓷釉层的缺陷	359
1. 脱瓷	360
2. 瓷釉层中的裂纹	369
3. 瓷釉层中的气泡和细孔	370
4. 制品外观粗陋	372
第十四章 瓷釉层的质量检验	374
第十五章 制品的重新搪瓷	377

第四篇 鑄鉄搪瓷

第十六章 用于搪瓷的鑄鉄	379
---------------------	-----

1. 关于铸铁结构的概念.....	379
2. 化学组成对铸铁结构和铸造性能的影响.....	385
3. 对用于搪瓷的铸铁提出的要求.....	389
4. 铸铁制品的铸造.....	392
5. 铸造中缺陷的种类.....	395
第十七章 鑄鉄制品的搪瓷	398
1. 制品搪瓷前的准备.....	398
2. 搪瓷的方法.....	403
3. 瓷釉层的缺陷.....	420
4. 制品的重新搪瓷.....	422

第五篇 有色輕金属和貴金属的搪瓷

第十八章 鋁搪瓷	424
第十九章 金、銀、銅及其合金的搪瓷	426

第六篇 鈦釉专論

第二十章 鈦釉概說	431
第二十一章 生产鈦釉制品的經驗	437
参考文献	451

編 譯 者 序

我国的搪瓷工业，跟其它工业一样，是在新中国成立以后才发展壮大起来的。解放以前，搪瓷工业在我国虽有四十多年发展历史，但所用原材料大半仰赖国外进口，再加上设备简陋，技术条件差，因而所出产品粗劣，多不能与进口的外货相竞争。在抗日战争时期，国内市场上外货充斥，我国搪瓷工业遭到空前的打击。

新中国成立以后的十多年里，我国原有的搪瓷工厂不仅得到了全部恢复和发展，而且还有计划地扩建和兴建了一部分新型的搪瓷厂，许多省市、自治区还建立了具有一定规模的现代搪瓷厂。所出产品已不仅限于日用搪瓷制品，连过去一向依靠进口的工业搪瓷器械，也能做到基本自给。特别是在一九五八年以后，随着技术革新与技术革命运动的开展，我国搪瓷工业的技术水平有了显著提高，国产的薄钢板已能逐步做到满足需要，产品的数量和质量有了成倍增长和提高，而且部分产品还远销国外，在国际市场上取得一定声誉。

解放以来，我国的搪瓷工业除生产面貌焕然一新之外，在科学研究和技术人材培养方面，也做出了显著成绩。全国各大工厂都有自设的科学研究室和实验室，上海还有专设的搪瓷工业科学研究单位，从事生产工艺和理论的研究。另外，我国各地的专业院校所开设的硅酸盐系中，多增设有搪瓷专业，也为搪瓷工业培养了和正在培养着许多专门人材，而国内各大工厂开设工人训练班，或组织技术人员从事业余技术学习的更是不可数计。

为了满足搪瓷工业界广大技术人员和工人学习技术和提高理论的要求，编一本理论与工艺实际紧相联系的书，以供大家在工作与学习中参考，是我们集体编译这本书的动机。

鉴于我国搪瓷工业尚处在继续成长和壮大的阶段，国内从事理论研究的工作还在开始，全部根据国内积累的研究资料及生产经验编写专业书籍是有困难的，因而我们决定以苏联在1958年出版的“瓷釉工艺与金属搪瓷”一书为主要蓝本，并参考国内外有关资料进行了编译。对原书中不适合我国的部分加以删除，相应地增补了我国的有关资料，特别是以第二篇中的原料一章更属显著。又因为采用钛釉是我国搪瓷工业的今后发展方向，我们特别结合国内最近的经验总结补充了专篇进行介绍。

本书的任务在于提供我国搪瓷工业界技术人员以一本学习搪瓷工艺理论与操作实际的参考书。书中除详述制造瓷釉和搪瓷工艺的过程外，较多篇幅是用来阐述有关瓷釉玻璃态的近代学说、瓷釉与金属的密着理论、瓷釉的物理化学性质等等。

本书是集体编译的，参与编译工作的同志来自生产技术部门、科学研究单位和搪瓷厂，大家对集体编译缺乏经验，因而书中结合我国具体生产经验的部分还远不够广深，尚希读者提出批评与指正。

编译者

于一九六二年十月

緒 論

搪瓷工艺制品很早已经问世，且几乎与玻璃制品同样久远；不过古代仅涂搪瓷釉于贵金属制的装饰品上达到装饰的目的。一般认为在古代埃及已经出现这种制品。公元一千四百年前就有在金属上涂以白色和蓝色瓷釉的胸饰物。稍后，在克利特岛曾发现过两只金质搪瓷蟋蟀。以后这种工艺发展到地中海沿岸一带。根据保存下来的古希腊样品，特别是爱特鲁利亚的样品来判断，那时的搪瓷技术已经达到相当完善的地步。

搪瓷技术，除当时在埃及流行外，其它如高卢、不列颠、伊朗以及中亚细亚等地都已先后出现，并有了独立的发展。当时盛行的都是艺术搪瓷，也就是首饰用搪瓷，用以装饰金、银等贵金属制的各种装饰品如耳饰、项饰串珠、带扣、嵌宝戒以及花瓶等。用作涂搪瓷釉的是着成各种色彩的易熔铅玻璃。这种搪瓷美术制品，在我国仍袭称珐琅工艺品。拜占庭珐琅（即康士坦丁珐琅）、俄罗斯珐琅、日本的七宝与我国的景泰蓝迄今著称于世；西欧则以法国的里摩日珐琅与意大利的透明珐琅为最有名。

根据我国现有资料，在唐朝已出现了搪瓷工艺品；明朝代宗景泰年间（公元一四五〇到一四五八年）此种工艺品在北京得到特别发展。由于所采用的瓷釉多呈蓝色，故通称为“景泰蓝”，也叫做“烧青”。迄今景泰蓝仍为祖国的优秀工艺美术品，在国际市场上享有很高声誉。

钢和铸铁制成搪瓷品肇始于公元十八世纪后期。瑞典冶金学家林曼（公元一七八二年），英国人S.S.希克林格（公元一七九九年）都先后作了钢板搪瓷的试验；德国路克哈曼尔（公元一七八五年）等也作了铸铁搪瓷的试验。铸铁搪瓷的实验比较成功，因而在公元一八〇〇到一八三五年，以在德国为最多，先后出现

了一系列生产搪瓷铸铁食具的工厂。

钢板搪瓷从公元十九世纪后期才开始发展。当时出现贝塞麦炼钢法（公元一八六五年）和 西门子-马丁 炼钢法（公元一八五三年），使廉价而又无矿渣的低碳钢生产有了可能，这种低碳钢适宜于冲压和延制并在搪瓷时不会出现缺陷。另外，路布兰（公元一七九一年获得专利）与苏尔维（公元一八六一年创造）的纯碱制造法，硼砂精制法（公元一八六〇年）以及瓷釉其它原料的先后出现，更有力推动了搪瓷工业进一步的发展。

搪瓷制品与我们日常生活和工业生产都有着密切的关系。有人把“搪瓷”叫做“珐瑯”，也有人叫做“洋瓷”、“烧瓷”和“磁瓷”。其实，“搪瓷”这两字确切的说明了制品的生产过程，其含义是指将一种玻璃质的瓷釉涂搪在以某种金属制成的坯上，然后经过高温烧制而成。

有人认为“搪瓷”与“珐瑯”是同义的名词，这是由于受外语翻译影响所致。按“珐瑯”一词起源于日语，系日本“七宝”的梵语名称，由“拂菻嵌”逐步演变而成。日本的“七宝”又叫“七宝烧”，是类似我国景泰蓝的一种贵金属艺术搪瓷品。英语的 enamel、法语与德语的 email、俄语的 эмаль 等，它们的含义与日语的“珐瑯”一样，除了可表示与“搪瓷”同一概念外，有时却都指一种与“搪瓷”完全有别的涂料——“瓷漆”。所以，“珐瑯”与“搪瓷”实际在涵义上是有广狭之分的。

搪瓷制品通常按其坯体金属的不同可分为：

一、有色金属搪瓷

1. 铂及铂合金搪瓷（如勋章、首饰等）
2. 金及金合金搪瓷（如景泰蓝、首饰等）
3. 银及银合金搪瓷（如景泰蓝、烧瓷等）
4. 铜及铜合金搪瓷（如景泰蓝、钟表盘、徽章等）
5. 铝搪瓷（如建筑材料等）

二、黑色金属搪瓷

1. 钢板搪瓷

(1) 薄钢板搪瓷 (如面盆、口杯等日用品)

(2) 厚钢板搪瓷 (如反应锅等工业器械)

2. 铸铁搪瓷 (如浴盆等卫生设备和厨房器皿)

3. 不锈钢搪瓷 (如航空配件等)

搪瓷制品也因其用途不一而名称各异, 搪瓷工业既包括日用搪瓷又包括工业搪瓷。工业搪瓷是指一种耐酸或耐碱的耐腐蚀瓷釉涂搪在钢板上或铸铁上, 如食品厂、药厂、化学工厂等部门用的一部分器械或设备就是这样制成的。在工业搪瓷中, 又有“铸铁搪瓷”和“搪玻璃”等等名称。工业铸铁搪瓷就是指将瓷釉涂在铸铁上制成的一种器械, “搪玻璃”则指在工业用搪瓷器上涂一种氧化硅成分较高而耐酸性能较强的瓷釉。

近代搪瓷釉是以砂、长石、硼砂、纯碱和少量能使瓷釉起牢固密着能力或增进其美观和其它性能的物质 (如乳浊剂或着色剂) 来共同熔制而成的。

熔融后的瓷釉熔融物倾注入水中激碎成粒, 然后添加水、粘土和其它物质一起研磨成稠度宛如乳酪状的瓷釉浆。用浇注法或以喷雾器涂搪瓷釉于经过相应方法处理过的金属制品上。釉浆层烘干后, 即把制品放入炉中烧至瓷层熔融。

通常, 制品上总是涂搪组成不相同的两层瓷釉。第一层即所谓底釉, 除要与金属之间有强的密着牢度外, 基本上不要求具备别的性质。第二层即适应于使用要求和装饰外观的面釉, 是在底釉层烧成之后再涂搪上去的。近十多年来制造成功的含钛面釉, 具有高度的乳浊性能, 可以只要涂搪和烧成一次; 其它如含锑或含锡等面釉往往要涂搪和烧成两次, 有的甚至要两次以上。

瓷釉涂搪在金属面上可以防止金属生锈, 使金属在受热时不致生成氧化皮并能抵抗各种液体的侵蚀。搪瓷制品不仅安全无毒, 易于洗涤洁净, 可以广泛地充作日常使用的饮食器皿和洗涤用具, 而且在特定条件下, 瓷釉涂搪在金属坯体上出现的硬度

高、耐高溫、耐磨以及絕緣作用等優良性能，使搪瓷制品有了更寬廣的用途。瓷釉層還能賦予制品以美麗的外表，在日用搪瓷器皿上彩色飾花可以制成符合各種裝飾要求的藝術搪瓷品或琺瑯工藝美術品，使得人民的生活越加絢麗多彩。

現在，搪瓷制品的用途越來越廣，已不再局限於日用的搪瓷面盆、口杯等洗滌用具和飲食器皿的範圍，食品工業、化學工業、製藥和石油等工業都已經普遍應用鑄鐵和鋼板的耐酸或耐鹼的搪瓷器械。厚鋼板制的搪瓷器械可以制成工業上應用的蒸餾設備、反應鍋、壓濾器、高壓釜、管道等來代替不銹鋼器械。器械上所涂搪的瓷釉根據特殊技術要求專門配制。鑄鐵的搪瓷制品除了工業器械外，還有浴盆、盥洗盆、恭桶、掛衣鉤、電灶、鍋盤等衛生設備和廚房器皿。此外，搪瓷還可制成牆壁片、櫥窗設備、客廳里的桌面，以及貯藏酒、果醬、牛奶用的臥式槽和不同容量的鐵路槽車。天花板、流水管和檐槽，以及加油站、房屋的正面，甚至整座房屋都可以搪瓷。據一九五〇年報導，在國外已出現成套全部搪瓷的房屋，目前在美國匹茲堡城就有一段搪瓷路面。搪瓷的飼料倉可以便於飼料在平滑的壁上滑動。搪瓷的吸塵機、家用煤氣機、洗衣機等也都先後問世，食品工業上還有用搪瓷軸套裝置機器的。發光搪瓷的招牌和表牌會在夜晚或陰暗處射出螢光，可以用作信號標志。又由於搪瓷層有絕緣性質，因此可作電工儀器上的絕緣體。

近年來國外已大量生產的輕金屬鋁的搪瓷和鋁合金搪瓷，既可防止腐蝕、具有美麗外表，還有重量輕的優點。鋁搪瓷可制成建築零件、冷藏箱、電動機、汽車的外殼等。近代噴氣式發動機以及為達到特殊目的採用能保護金屬不受高溫作用的耐高溫搪瓷，這一新興的科學技術研究領域越來越引起人們更多的興趣和重視。

在我國，以鋼板為金屬坯體原料的搪瓷工業在一九一六年開始在上海出現。但由於搪瓷生產的主要原料薄鋼板和礬砂、冰晶

石、氧化鈷等化工原料都仰给国外，且国内市場上受到外貨的排斥，建立起来的搪瓷厂都被迫倒闭或处于半停工状态。

建国以来，随着国民经济的恢复和发展，搪瓷生产的历史揭开了新的光辉的一页，搪瓷工业的面貌产生了根本的变化。原有的工厂进行了改建和扩建，另外还添了许多新建企业。除能生产为人民日常生活必需的面盆、口杯等日用品外，工业上用的反应锅之类的厚钢板搪瓷器械和卫生设备浴盆等铸铁搪瓷器械也能大量生产。十三年来，搪瓷制品的数量有了成倍增长，产品的花色品种逐年增多，生产技术水平也有了很大提高。更值得提出的是硼砂、硅氟酸钠、氧化鈷等原料国内完全可以供应，国产的薄钢板无论在数量上或质量上都已能逐步做到满足生产的需要。现在，搪瓷工业已经成为我国轻工业中的重要组成部门之一。不仅如此，我国的搪瓷制品已大量出口，并以造型新颖、花色宜人、光彩眩目、经久耐用等优点著称于国际市场。

今后，我国搪瓷工业仍应以继续发展日用搪瓷的生产以更好的满足广大人民日益增长的需要为首要任务，并且必须进一步提高瓷釉的热稳定性与金属的密着性能，使产品质量全面提高。至于机械设备方面，近几年中则应在技术革新与技术革命运动的基础上不断进行技术改造和广泛采用新技术。如此将可使我国搪瓷工业的机械化程度逐步得到提高，从而为大大改善劳动条件、大幅度提高劳动生产率创造条件。在产品的花色品种方面，则应增加广大农民所喜爱的生活用品和适应农村生产需要的产品，以贯彻各行各业为农业服务的方针。同时，我国搪瓷工业也应结合国家整个工业发展的需要，适当增加工业搪瓷和建筑用搪瓷的生产。总之，我国搪瓷工业面向国内广阔无比的市場，再加上一部分出口任务，所承担的生产任务是异常繁重的。今后如何在现有生产设备的基础上进一步考虑改造现有设备，并设计和试制新设备，以及进一步研究改进生产工艺，这还有待于我国搪瓷工作者的共同努力。

第一篇 瓷釉和瓷釉层的物理 化学性质

第一章 物質的玻璃态、瓷釉的结构

瓷釉通常是组成复杂的碱-硼-硅酸盐玻璃。因此研究瓷釉的性质之前首先应该简要地谈谈物质的玻璃态和玻璃结构的基本理论。

所有处于玻璃态的物质其化学本性是不同的，这种物质具有下列不同于结晶物质的某些通性。

1. 玻璃没有正规的晶格。晶格的特征是结点在一定的距离上按一定方向能够相互置换。相邻两结点（原子或离子）间的距离是不等的。因此在不同方向测得的晶体性质也就不同。然而玻璃的性质在所有的方向都是相同的，也就是说，玻璃是各向同性的物质，它没有双折射和解理等现象。

2. 玻璃与组成相同的结晶物质相比含有多余的内能储量。从热力学观点来看，玻璃是一种介稳的不平衡系统。玻璃有放出热量而转变为结晶态的趋向。然而由于冷却了的固态玻璃粘度极大，实际上不发生结晶。

3. 玻璃没有一定的熔点，即没有由固体转变成液体的一定温度。随着温度的改变玻璃的粘度也逐渐改变。当玻璃的粘度大致在 10^{13} 泊时的温度称为玻璃的退火温度。当粘度高于 10^{13} 泊时，玻璃变成脆性物质。假如降低液态熔融物的温度，则玻璃态物质逐渐地由液态转变成脆性的固态玻璃。转变是完全可逆的。转变时系统中相的数目不变，因此自由度的数目也是恒定的。“软化范围”的大小决定于玻璃的组成。

4. 当玻璃由熔融的液态转化为固态时，其物理-化学性质是

连续改变的,即物理-化学性质与温度的关系曲线上没有跳跃和折断情况。

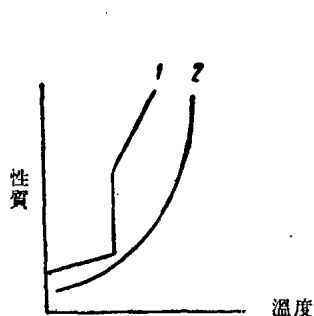


图1 晶态和玻璃态物质的性质与温度的关系
1—晶态; 2—玻璃态

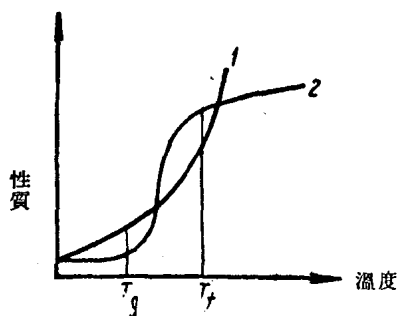


图2 玻璃的比容和热容与温度的关系
1—比容; 2—热容

图1所概括绘出的是晶态和玻璃态物质的性质随温度变化的关系曲线。可以看出: 结晶物质的性质随温度变化的曲线在熔点处急剧地改变了进程, 而玻璃态物质则是逐渐改变的。

液态熔融物的性质是按照某一规律改变的, 而固态玻璃的性质则按照另一种规律改变。在玻璃的性质与温度的关系曲线上(图2)指出了相当于粘度为 10^9 到 10^{13} 泊的转变范围内的性能改变的情况。在这个范围中玻璃是以塑性状态存在的。

玻璃态物质的特殊性质是由它的结构决定的。关于玻璃的结构问题非常复杂, 至今尚未获得最后的解决。

化学性能不同的物质(单质、有机化合物和无机化合物)都可能以玻璃态存在。其中硅酸盐玻璃起着特别重要的作用。

Д.И.门捷列夫认为: 硅酸盐玻璃是一个不固定的化合物, 它系一种与组成可变的金属合金相似的氧化物熔合物。Д.И.门捷列夫曾写道: “多种金属合金的主要性质是决定于所熔合的各金属的质量及数量, 同样硅酸盐化合物的质量是由和二氧化硅相化合的各种氧化物以及每种组份中氧化物的数量决定的”。按照

Д.И. 门捷列夫的说法，玻璃的主要组成部分——二氧化硅是不变的，所加入的各氧化物可以代替和改变。主要组成部分——二氧化硅能够发生聚合作用，并且聚合作用是在全部玻璃体中发生。在温度降低产生熔融物的过冷时，结晶便不可能发生而形成“硅氧化合物的非晶质或无定形的熔合物（固体溶液）”。关于玻璃的概念，亦即玻璃是一种过冷状态的液体，已由 Г. 塔曼 (Тамман) 等作了进一步的发展。

当研究玻璃的结构问题时，取决于组成和温度的玻璃物理化学性质（粘度、导电性、光学性质）的研究以及 X 射线结构分析法、光谱法及其它研究法等，都有很大意义。

X 射线结构分析证实：玻璃是没有呈规则的晶格的。玻璃的 X 射线散射强度曲线是与液体的曲线相似（图 3）。在玻璃的曲线上具有模糊的极大值，这种情况说明在玻璃颗粒的配置中存在着一定的规则。在原子（离子）之间保留有特定的距离，这与相应的结晶物质晶格中的距离相近。

В. 查哈里阿森 (Захарьясен) 为了解释硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃的结构，在 1932 年曾提出不规则的连续网假说。按这个假说，玻璃是一个与连续的晶格相似的连续网。这种连续网是由同一结构的各单元构成，与相应的结晶物质的晶格一样。在硅酸盐玻璃中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体以及在硼酸盐玻璃中的 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 三角形就是这种结构的单元。在玻璃的连续网中各单元的分布是不规则的，相邻四面体之间的角度没有一定的

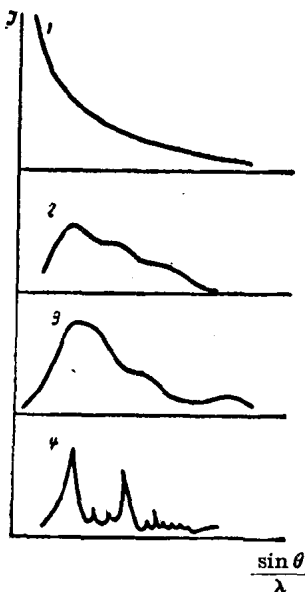


图 3 X 射线的散射强度曲线

1—气体；2—液体；
3—玻璃；4—固体结晶物质