

油 钻

中国建筑工程出版社

铝 釉

[苏联] 3.A.诺索娃 著

刘 翻 天 俞 炳 林 译

中国建筑工程出版社

本书着重阐述了不透明铅釉的组成、乳浊机理及影响铅釉乳浊性的因素、釉浆和釉料理化性能测定的新方法及其某些釉面缺陷（如釉泡）的理论分析和实验，并介绍了釉浆制造、施釉和釉烧工艺，仅供从事陶瓷生产和科研的技术人员参考。

ЗОЯ АЛЕКСАНДРОВНА НОСОВА

ЦИРКОНИЕВЫЕ ГЛАЗУРИ

З.А. Носова

Москва Стройиздат 1973Г

* * *

铅 釉

刘翹天 俞炳林 译

*

中国建筑工业出版社出版（北京西郊百万庄）

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

开本 787×1092毫米 1/32 印张 5.6 字数：134 千字

1977年6月第一版 1977年6月第一次印刷

印数 1—2,930 册 定价 0.46 元

统一书号：15040·3356

译 者 的 话

陶瓷制品如果用劣质原料生产，一般需要采用乳浊釉（不透明釉），以遮盖坯体上的色彩和斑点。锆釉为乳浊釉的一种，由于它具有成本低、资源广、在烧成过程中对火焰气氛不太敏感等优点，今后在建筑卫生陶瓷生产上将得到广泛的应用。

本书译自俄文《锆釉》（1973年第二版），着重介绍苏联关于锆釉的一些科研资料和生产经验，也反映了其他国家的有关资料。内容包括：锆釉的乳浊机理和影响锆釉乳浊性的因素、在低温快速烧成时釉与坯体的结合状态、釉浆和釉料理化性能的测定方法，以及釉面缺陷的理论分析和实验验证等。我们遵照毛主席关于“洋为中用”的教导把它翻译出来，供陶瓷专业有关人员参考。

本书绪论、第一、六、七章、第十章的一部分以及全书的图表由刘翮天翻译，其余部分均由俞炳林翻译，全文由刘翮天整理。在翻译过程中，我们删去了一些同本书无关的内容。

南京化工学院陶瓷组范福康帮助校阅了全书译文，在此表示衷心感谢。

译者 1976年5月

目 录

绪论.....	1
第一章 釉的乳浊作用与乳浊剂.....	4
第二章 铅釉的组成.....	9
第三章 铅釉的乳浊机理.....	22
第四章 釉的粘度.....	73
第五章 铅釉的表面张力及釉对坯体的浸润.....	95
第六章 烧成与冷却过程中釉与坯体的相互作用	104
第七章 彩色铅釉	120
第八章 釉浆	136
第九章 釉面主要缺陷及其产生原因和克服方法	144
第十章 制品施釉工艺	165
参考文献	183

绪 论

建筑卫生陶瓷制品和面砖生产都应用铁钛化合物含量很高的可塑性粘土和高岭土。若对应用的原料缺乏精细的拣选和淘洗，烧成的制品就会带有黄色或者褐色，并且产生带色的斑点。这些坯体上的缺陷，能透过透明釉层而清晰可见，使制品的外观显得肮脏。

应用能遮盖坯体颜色和缺陷的乳浊釉，就可以扩大高岭土和粘土的来源，因为用乳浊釉，有可能应用含有使坯体着色的杂质的地方性原料，而不致使产品的其他工艺指标和质量变劣。

霞石、锂辉石以及滑石、叶蜡石等系强熔剂，其中霞石、锂辉石是分选磷灰石、锆英石和其他矿物时的伴生矿物或废料。尽管这些原料中含有大量的能使坯体着色的杂质，但因能赋予制品以可贵的性质，已被应用于陶瓷坯料中。但是用这种原料时，要求采用乳浊釉。苏联建筑材料科学研究院用上述原料研制了坯料的组成，这些坯料可大大降低卫生器和面砖的烧成温度，并提高其使用质量。

甚至到最近，锡乳浊釉仍以昂贵而稀缺的氧化锡为乳浊剂。在装备有明焰窑、以重油和发生炉煤气为燃料的苏联工厂中，由于釉中的氧化锡部分被还原，并熔于熔体中，因此不产生应有的乳浊效果。在这样的场合，应用锡釉是完全不合理的。

锆英石做为在各种窑内气氛中都稳定的乳浊剂，在国外

工业中已具有很大的意义，锆英石的价格仅为氧化锡的 $1/15 \sim 1/20$ 。但是，尽管在这方面进行了广泛的研究，并研制出了锆乳油釉的组成，关于锆乳油剂的评价问题，在国外文献中仍继续存在着争论。

苏联建筑材料科学研究院从1950年起进行锆釉的研究，目的在于阐明乳油机理、寻求锆乳油釉的最好乳油条件，研制锆釉的组成并开拓其在工厂中应用的途径。

五十年代末至六十年代初，锆釉开始被应用于生产中，至目前，实际已应用于苏联国内所有制造面砖和建筑卫生陶瓷制品的工厂中。与此同时，人们对于用锆英石的釉的乳油性，以及保证乳油的条件等方面的理论和实际问题的兴趣也提高了。

苏联建筑材料科学研究院近年来关于面砖生产自动化，及其在缝式辊道窑中烧成（釉烧周期为 $25 \sim 30$ 分钟）的研究成果和工厂中使用新的流水作业线，都对锆釉提出了一系列的附加要求，以使其适应于快速烧成。基本要求之一是降低釉的烧成温度，其目的是延长窑的辊道运输带的使用寿命。

在快速烧成的情况下，釉面上易于形成裂纹，甚至在比同一种釉在隧道窑中长时间烧成的温度提高一些温度烧成，也还是如此。坯体的膨胀系数随加热速度的提高而降低，在很快的烧成速度下，会低于釉的膨胀系数，以此可解释裂纹的产生，由于这样，有时用调整釉组成的方法来降低釉的膨胀系数。

釉的组成应保证其在一定温度下烧结，这一温度应高于坯体组分中的原料进行分解而排出水和气体分解物的温度，这一点，对于釉面砖的一次快速烧成是很重要的。

苏联建筑材料科学研究院进行的研究同样证明不仅在坯

体里，而且在釉中，某些过程在快速烧成（25~30分钟）条件下与慢烧时进行的情况是不一样的。当然，在快速烧成时，形成平整光滑的釉面（斜面的融平和使波纹平坦）较慢烧要困难些。

自动化流水作业线上生产面砖，是在缝式辊道窑或“西蒂”窑*内低温快速烧成的，在这种条件下，现有的釉配方需行调整，再不就得拟定新的配方。

本书阐明了苏联建筑材料科学研究院和苏联国内其他科学研究机关的研究成果，以及在工厂里应用釉的经验，也引用了国外资料。此书是根据初版[1]修订补充的，这是由于施釉陶瓷材料的生产工艺有了很大的发展，正是这样，增加了烧成时间和釉的某些物理性质对釉面缺陷比如波纹的影响，提供了制品在快速烧成的情况下可以应用的或是推荐的釉料组成，记述了比较精确地测定釉与坯体相互反应的新方法。

* 西蒂窑（СИТИ）指意大利SITI公司的一种窑型。——译者注

第一章 釉的乳浊作用与乳浊剂

釉乳浊性的产生是由于釉中存在固相的、液相的、或气相的粒子，它们的光折射系数大于或小于釉玻璃相的折射系数。釉中的玻璃相和分散于其中的乳浊剂粒子之间对光的折射系数的差别越大，则釉的乳浊程度越高。

由于悬浮着的粒子和包围它们的玻璃相的不同的光学特性使照射在釉面上的光被散射或从表面反射。光的反射，是分散于玻璃中的粒子大小的函数。当粒子直径为0.2~0.3微米时，达到最大反射（与入射光的波长有关）^[1]，因而，乳浊剂的粒子越小，在玻璃中分散越均匀，则玻璃的乳浊性越强。乳浊强度还取决于乳浊剂在釉熔体中的熔解度，并与乳浊剂的特性有关，也与釉的组成有关。

在陶瓷工业中，做为乳浊剂的原料，基本上是能以固体粒子形态分散于玻璃中的物质。下面示出了大家熟知的用于釉和玻璃中作乳浊剂原料的折射系数：

SnO_2	1.99~2.09	CeO	2.33
ZrO_2	2.13~2.20	Sb_2O_5	2.18~2.60
ZrSiO_4	1.94	NaF	1.32
TiO_2	2.50~2.90	CaF_2	1.43
ZnO	2.00~2.02	Na_3AlF_6	1.33

列举的化合物中，大部分的折射系数都显著高于玻璃的折射系数，而不同组成的玻璃的折射系数，平均在1.5~1.7。

正如从上述数据中看到的那样，氟化物的折射系数较釉玻璃为低，但差别不大，这一点就可以基本上说明了氟化物作乳浊剂的效果不大的原因^[8]。为了达到好的乳浊效果，通常在釉及珐琅中将它们与其他乳浊剂共同使用^[4]，铈的氧化物，尽管有很高的折射系数，实际上没有应用于乳浊釉，它比较易于熔在釉的熔体中，因此，只有在很狭窄的温度范围内才能达到足够的乳浊性^[5,6]；氧化锌虽然用于某些釉的组成中，但实际上没有当乳浊剂使用，根据研究资料[7、8]，它能达到很好的乳浊效果，看来是和 $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ——锌铝尖晶石的结晶作用有关^[9,10]。但由于乳浊剂在釉熔体中熔解度很高，因而这样的釉的烧成范围是狭窄的。

已经开始了对氧化铈釉乳浊性的研究，在早期的报告^[9,11]中，没有得到对于这种乳浊剂实际应用的有希望的结果，近来公布的资料[12、13]表明氧化铈对陶瓷釉有有效的乳浊作用，其中指出，以2.5%氧化铈可取代釉中8%的氧化锡^[12]，根据在苏联进行的研究^[13]，作者建议将含有2.9%氧化铈的硼釉和无硼釉投入生产。该研究结果指出：被推荐的铈釉的白度和光泽度较锆釉和钛釉的相应指标高，但研究中对所有的乳浊剂都应用了组成相同的熔块，显然，对每一种乳浊剂，其中包括锆英石，都有一个保证高质量釉面的最好组成，这个原则已被包括我们在内的所有研究者肯定了，因此，前述作者所得出的结论没有可比性。

在目前，尽管氧化铈还不能算是建筑陶瓷釉的可用的乳浊剂，但在工厂条件下进一步的研究与试验，却是很有意义的。

氧化钛的特征是光折射系数高，这种原料以非常有效的乳浊剂出名。二氧化钛不良的性质是它使釉变色：在提高熔

烧温度至一定的范围时，从白色变到奶油色、灰色，甚至紫色，色调的改变和金红石与锐钛矿同时从熔体中结晶有关，此种结晶往往在900°C时就已发生了，随着焙烧温度的提高，尤其是在还原气氛中，色调加深。因此，尽管氧化钛作为乳浊剂成功地应用于700~800°C烧成的珐琅中，却没有广泛地使用在较高温度下烧成的陶瓷釉中。

在1953~1954年，我们研究了在钛熔块基础上制备的钛釉，这种熔块在文献中的编号即有名的V-26。这些熔块釉之一的组成是含16%的V-26熔块，其化学成分为（重量%）： SiO_2 62.9； Al_2O_3 9.8； R_2O 10.5； CaO 4.1； MgO 1.3； SrO 5.5； TiO_2 5.6； F 0.3。这种釉施于面砖上，焙烧至1150°C即可得到美丽的、光亮的、乳浊性好的白色釉层。对此釉的显微结构和X射线研究表明，乳浊性是由釉玻璃相中存在的榍石微晶（ $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ）产生的。此种微晶的大小以达1微米者占优势。根据其他资料^[16]，还有能保证制品在1050~1200°C的温度范围内烧成的白色钛釉。作者指出：乳浊性是由釉中的榍石与钛酸钙（ $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ）产生的。很显然，在焙烧温度高于900~1000°C时，钛釉的白色乳浊只有在氧化钛与釉中的氧化物呈钛酸块或者以高折射率的钛硅酸块的形式析晶的条件下才能达到（折射率：榍石—1.90；钛酸钙—2.38）。

将上述组成的无硼钛釉焙烧至1150°C、1200°C和1250°C时，釉层仍是平正的、光亮的和乳浊的，但色调带有象牙色。在电子显微镜下对焙烧至上述温度的釉（在40%的HF溶液中浸蚀20秒以后）进行的研究表明，在釉的基础玻璃体中均匀地分布着与它不相混合的，直径为0.2~0.4微米（图1）的玻璃微滴，在这种釉里生成的榍石晶体于较低的温度

下就消失了，焙烧至 1150°C 或更高的温度，釉中没有晶相，这显然可以解释为：液相和矽石固相的平衡温度在 $1127\sim 1142^{\circ}\text{C}$ 的范围内，而釉的乳浊是由在矽石熔融生成悬浮体时才产生的，这样的乳浊釉，其乳浊性是由釉的基础玻璃中有其他的、与基础玻璃不相混合的、并且具有不同折射率的玻璃相产生的。釉的这种乳浊状态，还没有充分地研究，尽管在1960年，对这个问题，曾发表过详细的报告^[17]。报告的作者和其他研究人员同样得出结论：乳浊釉可在不相混溶的硼硅酸块熔体的基础上

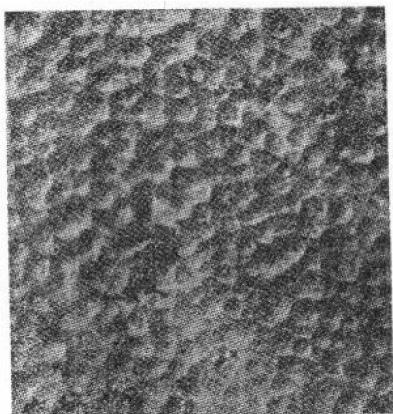


图 1 1150°C 焙烧过的钛釉电子显微镜照相复制品，黑点是研磨粉

制得。作者确定了能使釉获得很好乳浊性的氧化物组成的范围。但我们援引的钛釉的例子表明，釉的乳浊可以在无硼釉里实现。

至今，氧化锡是研究得最广泛的乳浊剂，按斯图克尔特 (Stukert Z.) 的资料^[2]，氧化锡从1938年起已被用作釉的乳浊剂，虽然氧化锡的折射率较上面列举的材料低，但它是乳浊效果最好的乳浊剂之一。已经知道，各种各样的、氧化锡含量在 $4\sim 6\%$ 的釉，都能保证得到均匀的白色的乳浊效果。许多研究者认为这种现象是由于氧化锡在釉熔体中的溶解度不大而引起的。

用氧化锡作乳浊剂的缺点是，当坯体或釉原料中含有微

量的铬时，易于使釉变色，同时窑内出现还原气氛烧成时，乳浊效果就不稳定。我们的研究表明^[18]，当锡釉在生产用的明焰窑内以还原焰焙烧时，釉是透明的。显然，在这种情况下，氧化锡被还原成氧化亚锡（ SnO ），而熔化到熔体中去了。氧化锡的上述缺陷以及它的稀缺和比较高的价格，向研究人员提出了关于如何取代这种原料的问题。

近年来，将锆的化合物——二氧化锆（ ZrO_2 ）和锆英石（ ZrSiO_4 ）作为陶瓷釉的乳浊剂的价值越来越大。

使我们最感兴趣的釉用乳浊剂是锆英石—锆的硅酸盐。这种天然的廉价的原料，纯度较低，但只需分选即可以了。以天然矿物斜锆石形态存在的二氧化锆在自然界中很少见到，基本上都是由锆英石生产出来的，所以它的价格较锆英石更贵得多。此外，二氧化锆还广泛地应用于其他工业部门，如耐火材料。因此，二氧化锆与锆英石相比，在陶瓷釉中是很少使用的原料。二氧化锆的一些特点是，比锆英石有较高的光折射率，但是，根据氧化锡的例子，这不是决定用各种乳浊剂的釉的乳浊质量的唯一因素。

文献中没有给这种或那种乳浊剂以肯定的评价。但一些作者提供了含二氧化锆的釉的组成^[19]或者建议：为了使釉达到最好的乳油性，在釉的组成中同时引进锆英石与二氧化锆。我们的研究和在苏联国内工厂中应用锆釉的实践表明：在组成合理的釉中，锆英石能产生很好的乳浊效果，它是氧化锡的最理想的代用品。锆釉的特点是乳浊效果稳定并与窑炉气氛无关^[7,18,20]。

第二章 铅釉的组成

已经指出，现在苏联所有的釉面砖工厂、卫生陶瓷厂和许多外墙砖工厂，都应用铅乳浊釉生产。

表1和表2列举了苏联某些釉面砖工厂采用铅乳白釉的生产配方与化学成分。这些配方有在辊道窑—缝式窑或《西蒂》窑内按快速焙烧工艺烧成的；也有在通常的隧道窑中按慢速焙烧工艺烧成的。表3列举了苏联卫生陶瓷厂中采用的熔块釉与生料釉的配方，卫生器在隧道窑中焙烧周期为26~30小时，最终烧成温度为1230~1250°C。

表1、2和4中所列举的还有国外一些工厂所采用的配方。

表4的釉1和2是建议用于一次烧成的卫生陶瓷生料釉，烧成温度为1280~1320°C；釉3（有光）和4（无光）是用于一次烧成的外墙砖，烧成温度为1180~1250°C；釉5、6和7是用于二次烧成的釉面砖和卫生瓷，烧成温度为1110~1160°C。在釉中通常含有25%的熔块，在这几种釉里可以加入大量的熔剂，其中包括铅硼氧化物。釉式中的 Al_2O_3 一般不大于0.30分子，而 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 波动于10~12.5。

釉5、6是有光的，釉7是无光的。所有上述的这些釉，可以是白釉，也可作为彩色釉的基础釉。

生产外墙砖和建筑彩陶制品力求低温烧成，这就要求相应的有在935°C到1060°C成熟的釉。在这样的釉中，加入了大量的熔块及强熔剂，这些釉可以用作有光釉（8），也可

以用作无光釉（9）。

尽管乳油性良好的锆釉已研制成功并应用于生产中，但许多研究人员和工厂工艺技术人员仍然认为：锆英石作为乳浊剂，并不能完全满意地取代 SnO_2 。抱这种怀疑态度的根据在于，在组成不同的釉里，以锆化合物做为乳浊剂的乳浊效果往往很不一样。文献 [5, 34, 35] 正确地阐明，在有些地方用锆釉取代锡釉失败的原因是试图在原有的锡釉配方中机械地用锆的化合物去取代氧化锡。所以，要想成功地以锆的化合物做乳浊剂，就必须拟定专门的配方。

已经发表的大量文献资料刊载了锆乳浊釉的组成和不同成分对锆釉乳浊程度影响的研究成果。但一些作者对这些问题往往持互相矛盾的结论，这显然可以用由于在不同釉中各种氧化物的比例关系不同，而同一种氧化物可以对以锆的化合物作乳浊剂的釉之乳浊强度有不同的影响来解释。

然而甚至在研究人员关于单个氧化物组分对釉乳浊性能的影响的观点互相吻合的情况下，这些资料也不能应用于工厂的配方实践中。例如：资料提到的釉中 SiO_2 和 Al_2O_3 的增加可以提高锆釉的乳浊性，这一点就不能应用于低温釉的配方。另一方面，考虑到硼铅化合物的昂贵价格，生产实践上的一项重要任务，就是寻找硼铅化合物的代用品进行配釉。

为了确切地阐明用锆的化合物作乳浊剂的最适当条件，我们对一系列的熔块釉与生料釉进行了研究，熔块与釉的配方和化学组成列于表5~8。

上述一组被研究的熔块中列入了对锆英石的乳浊有利和不利的组成，即含有不同数量的 B_2O_3 、 Na_2O 、 SiO_2 、 Al_2O_3 的硼熔块及无硼熔块。这些熔块稍有改变后，便配制成釉，可以在950~1250°C温度下烧成的制品上使用。

在无硼熔块中，部分碱性氧化物是以 Na_2SiF_6 的形式引入的，按文献[36]的资料， Na_2SiF_6 可以提高玻璃的结晶速度。

生料釉和含75%熔块的釉的组成列于表7和表8。

资料[34]上发表的一组生料釉的研究结果，是以一次烧成的卫生陶瓷生产中使用的透明釉与 SnO_2 乳白釉为基础的，制品在 $1250\sim 1280^\circ\text{C}$ 温度下烧成，这样高温的釉，实际上是无法在现有窑炉内制成熔块的。

在熔块釉与生料釉的配方中，锆英石的加入量是不同的，可以参考已发表的资料数据。在生料釉中，锆英石预先磨至3~6微米后再加入。

研究表明，最好的锆釉组成是：B-2号、20号硼熔块釉，49-7号无硼熔块釉，21号生料釉，它们至今仍在生产中使用（表1~3），或者为了采用低温快速烧成的原因，才为49-7釉所取代。

上述各种釉所用的主要原料的化学组成列于表9。

面砖釉的熔块配方(重量%)

表 1

熔块编号	硼酸	硼砂	煅烧苏打	碳酸钾	长石英砂	石英	高岭土	锆英石	工业氧化铝	硼酸盐	碳酸钡	白大理石	白云石	氧化锌	碳酸锶	氟硅酸钠	使用单位
B-2[21]	—	22.3	—	—	—	28.0	17.2	7.7	—	—	5.2	8.0	6.9	4.7	—	—	巴拉克拉建材工厂, 在罐式窑中釉烧, 周期20分, 温度1050~1100°C
24/70[22]	25.4	—	5.0	6.0	—	16.6	12.5	12.0	—	钙 22.0	—	—	0.5	—	—	—	库琴陶瓷饰面材料联合工厂, 在罐式窑中釉烧, 周期25~30分, 温度910~930°C
4/68-11[23]	23.8	—	7.1	—	—	36.3	—	9.7	6.4	—	4.2	9.0	—	1.7	1.8	—	斯维尔德诺夫陶瓷制品厂, 在罐式窑中釉烧, 周期26分, 温度1000~1010°C
E-20[24]	—	16.0	—	—	—	30.0	14.0	8.0	—	—	9.0	4.0	9.0	10.0	—	—	波罗戈夫《凝聚剂》化工厂, 奥尔德日涅基德捷陶瓷厂
33[25]	—	—	—	—	—	35.0	—	12.0	6.6 38.5	钙	4.4	—	MgCO ₃ 2.0	1.5	—	—	古切科夫陶瓷厂, 在网式窑中一次烧成, 周期48分, 温度980~1000°C
54-B	3.94	30.93	—	—	—	33.30	11.28	13.41	—	—	1.02	5.68	—	1.04	—	—	哈尔科夫劳动红旗勋章瓷厂在《西蒂》窑中釉烧, 周期3~4小时