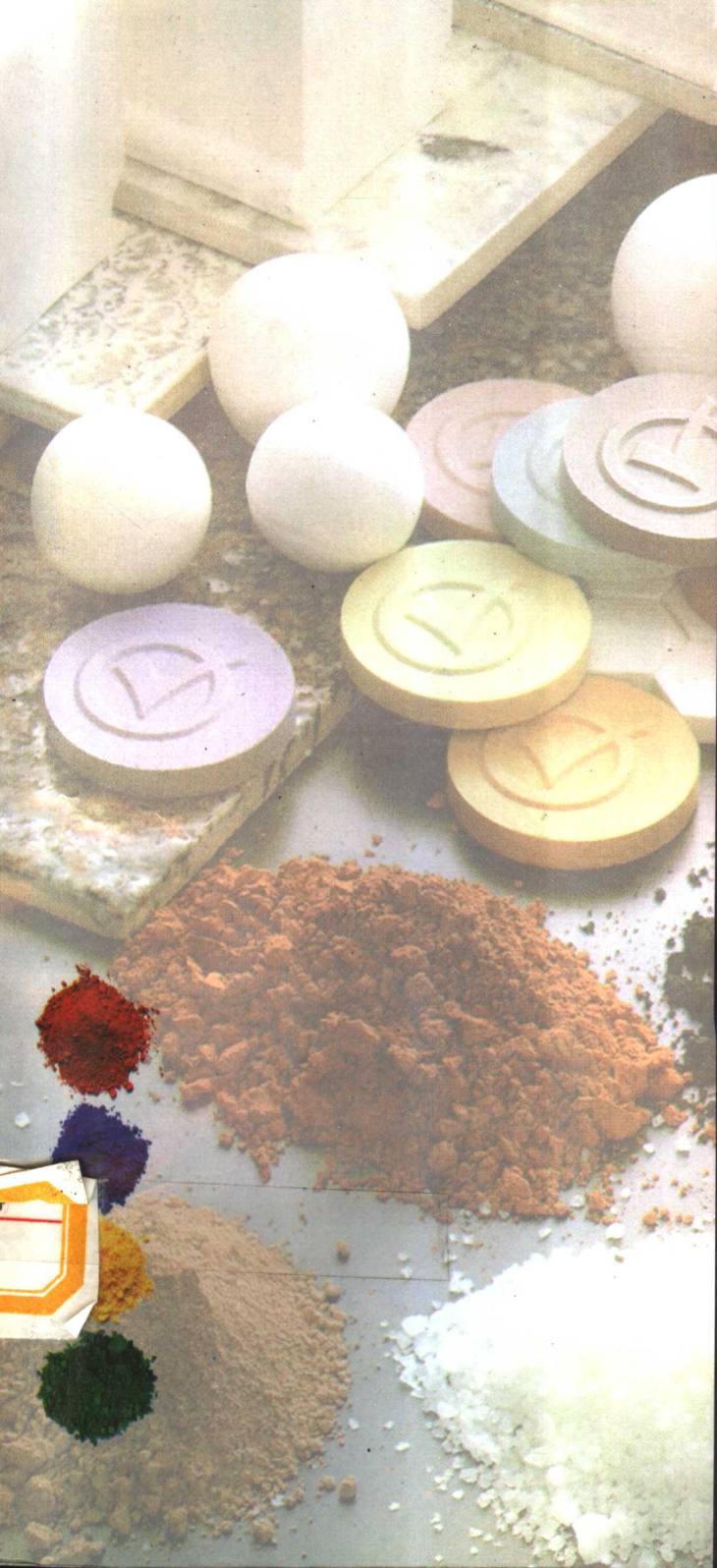


陶瓷色釉料与装饰导论

俞康泰 编著

武汉工业大学出版社



陶瓷色釉料与装饰导论

俞康泰 编著

武汉工业大学出版社

• 武汉 •

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷色釉料与装饰导论/俞康泰 编著. —武汉:武汉工业大学出版社, 1998. 7

ISBN 7-5629-1393-5

I. 陶…

II. 俞…

III. 陶瓷-颜色釉-研究

IV. TQ 174.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 03348 号

武汉工业大学出版社出版发行

各地新华书店经销

武汉工业大学出版社印刷厂印刷

*

开本:850×1168 1/32 印张:10.125 字数:254 千字

1998 年 7 月第 1 版 1998 年 7 月第 1 次印刷

印数:1~2000 册 定价:22.00 元

前 言

陶瓷制品的装饰技术及其基本材料——陶瓷色釉料的开发和研究,是当今陶瓷工业中一个十分活跃的领域。

有关这方面的较系统的论著在国内尚不多见。有鉴于此,作者在查阅了国内外,特别是国外 20 世纪 80~90 年代的大量文献和资料的基础上,进行了消化与吸收,并结合了本人 20 多年的研究心得,就陶瓷色、釉料及装饰领域的一些基本理论、研究方法、应用技术和发展动向,作了专题论述和介绍。读者对象主要是高等院校陶瓷专业的师生,研究院、所和工厂中从事这方面研究、开发和应用的技术人员。

由于作者水平有限,对国内外情况还缺乏系统了解,其中难免有不当或错误之处。敬请有关方面的专家和读者给予指正并提出宝贵意见,本人将不胜感激。

本书中涉及的有几篇文章曾承蒙作者的导师——原日本国立京都工艺纤维大学无机材料工学科若松盈教授和日本国中部工业大学石田信伍教授的悉心指导和帮助,在此表示感谢。

参加过本书的有关研究实验工作和资料整理工作的有:武汉工业大学教师田道全;大学本科学学生胡亚萍、徐望辉;山东建材学院教师杨萍;河南建筑材料研究设计院工程师邱海波;山东工业陶瓷研究设计院高级工程师高升洲、工程师朱志斌等。在此一并表示感谢。

本书初稿完后,山东工业陶瓷研究设计院总工陈达谦教授级高工和郑曼云教授级高工就部分内容提出了宝贵意见,在此表示感谢。

本书承蒙山东建材学院赵宗昱教授主审并作了多处补充和重要修改,在此表示衷心感谢。

编著者 俞康泰

1998 年 5 月于武汉

EAA74/01

目 录

0 绪论

0.1 色料、颜料、彩料、色剂、着色剂等名词的含义和异同	(1)
0.2 陶瓷与装饰、装饰材料及装饰技术	(1)
0.3 陶瓷装饰技术的回顾与展望	(3)
参考文献	(12)

1 陶瓷色料总论

(13)

1.1 陶瓷色料和无机颜料	(13)
1.1.1 陶瓷色料的分类	(13)
1.1.2 无机颜料的分类	(17)
1.2 传统色料和新型色料	(17)
1.2.1 传统色料	(17)
1.2.2 新型色料	(18)
1.3 色料组成中的氧化铬和氧化锌	(20)
1.3.1 色料和氧化铬	(22)
1.3.2 色料和氧化锌	(23)
1.3.3 色料和阳离子的配位选择性顺序的关系	(23)
1.3.4 尖晶石系色料中 Cr_2O_3 的固容量和色料在釉中 稳定性的关系	(24)
1.3.5 维多利亚绿和石灰-锌釉	(25)
1.4 各种颜色的获得与所用色料的说明	(26)
1.4.1 黑色	(26)
1.4.2 灰色	(26)
1.4.3 黄色	(26)
1.4.4 棕色	(27)
1.4.5 绿色	(28)

1.4.6	蓝色	(28)
1.4.7	品红、紫红和红色	(29)
1.5	其他	(29)
1.5.1	对传统色料的评价	(29)
1.5.2	色料制备与矿化剂	(29)
1.5.3	包裹型色料制造方法简介	(30)
1.5.4	陶瓷色料向无机颜料领域的渗透和发展	(30)
1.6	色料和陶瓷的复合形式	(31)
1.6.1	釉上彩	(31)
1.6.2	釉下彩	(31)
1.6.3	颜色釉	(32)
1.7	结束语	(32)
	参考文献	(33)
2	陶瓷色料应用指南	(34)
2.1	前言	(34)
2.2	陶瓷色料的稳定性	(34)
2.3	颜色的获得与色料的选择	(37)
2.4	色料的种类与呈色的均匀性	(41)
2.5	色料的颗粒大小、颗粒组成及对性能的影响	(42)
2.5.1	前言	(42)
2.5.2	实验	(47)
2.5.3	结果与分析	(48)
2.5.4	结论	(50)
2.6	色料、基釉、乳浊剂的相互匹配	(50)
2.7	结论	(52)
	参考文献	(53)
3	锆基色料专论	(55)
3.1	锆基釉用色料	(55)
3.1.1	前言	(55)

3.1.2	锆钒蓝色料	(56)
3.1.3	钒锆黄色料	(58)
3.1.4	锆锳黄色料	(58)
3.1.5	锆铁红色料	(62)
3.2	用溶胶-凝胶法合成钒锆黄($ZrO_2-V_2O_5$)色料的研究	(63)
3.2.1	前言	(63)
3.2.2	实验方法	(63)
3.2.3	实验结果和分析	(65)
3.2.4	结论	(73)
3.3	锆铁红色料合成工艺的研究	(74)
3.3.1	前言	(74)
3.3.2	实验方法	(75)
3.3.3	实验结果和分析	(77)
3.3.4	结论	(82)
3.4	对彩釉砖快速烧成中,钒锆黄和锆锳黄色料稳定性 的研究	(82)
3.4.1	实验方法	(83)
3.4.2	实验结果及分析	(84)
3.4.3	结论	(88)
	参考文献	(89)
4	包裹色料专论	(91)
4.1	前言	(91)
4.2	$ZrSiO_4/Cd(S,Se)$ 包裹色料	(91)
4.2.1	$ZrSiO_4/Cd(S,Se)$ 包裹色料的性质	(93)
4.2.2	$ZrSiO_4/Cd(S,Se)$ 包裹色料的应用	(94)
4.3	$ZrSiO_4-Cd(S_rSe_{1-x})$ 包裹色料形成机理的研究	(98)
4.3.1	前言	(98)
4.3.2	实验方法	(100)

4.3.3	实验结果和分析	(100)
4.3.4	结论	(104)
4.4	从包裹色料的开发看陶瓷色料的进展	(105)
4.4.1	前言	(105)
4.4.2	新型釉下色料的开发	(106)
4.4.3	陶瓷色料的稳定性	(110)
4.4.4	结论	(114)
	参考文献	(114)
5	釉及熔块总论	(116)
5.1	“釉”的概念	(116)
5.2	釉的性质	(116)
5.2.1	釉性质的加和性	(117)
5.2.2	釉的析晶能力	(117)
5.2.3	釉的高温粘度	(117)
5.2.4	釉的表面张力	(118)
5.2.5	釉的机械强度	(120)
5.2.6	釉的热学性能	(121)
5.2.7	釉的抗化学腐蚀性能	(123)
5.2.8	釉的光学性能	(123)
5.3	釉用原料	(124)
5.3.1	釉用化工原料	(124)
5.3.2	釉用矿物原料	(127)
5.3.3	釉用辅助材料	(129)
5.3.4	釉用原料的正确选择	(131)
5.4	釉的计算	(131)
5.4.1	釉式的组成	(131)
5.4.2	从釉式计算釉配方的方法	(132)
5.5	釉的分类	(133)
5.6	釉的主要种类	(134)

5.6.1	铅釉	(134)
5.6.2	硼釉	(137)
5.6.3	碱釉	(139)
5.6.4	碱土釉	(140)
5.6.5	锌釉	(143)
	参考文献	(144)
6	釉料及熔块专论	(146)
6.1	釉料专论	(146)
6.1.1	快速烧成釉及其组成的研究	(146)
6.1.2	低温快速烧成硅灰石墙地砖釉的研究	(154)
6.1.3	无铅低温快速烧成釉的研究	(163)
6.1.4	釉颜色的测量和分析	(168)
6.1.5	釉颜色的预测	(175)
6.1.6	釉与色料的相互作用	(181)
6.1.7	卫生瓷生产工艺的变动对釉颜色的影响	(187)
6.1.8	釉用添加剂的回顾和发展	(197)
6.1.9	计算机在熔块和色料工业中的应用	(205)
6.2	熔块专论	(213)
6.2.1	熔块的定义和分类	(213)
6.2.2	熔块的构成要素及主要性质	(216)
6.2.3	熔块制备工艺	(218)
6.2.4	熔块的质量检验	(219)
	参考文献	(220)
7	建筑卫生陶瓷施釉技术及其进展	(222)
7.1	陶瓷面砖施釉技术及其进展	(222)
7.1.1	前言	(222)
7.1.2	干法施釉	(224)
7.1.3	粉料与熔块	(225)
7.1.4	碎片状熔块	(227)

7.1.5	粒状干式釉	(227)
7.1.6	坯釉一次压成	(228)
7.1.7	静电干法施釉	(229)
7.1.8	干式釉应用的市场前景	(231)
7.2	卫生瓷施釉工艺及施釉技术	(231)
7.2.1	前言	(231)
7.2.2	锡釉及锌釉	(232)
7.2.3	当前的釉料选择对策	(233)
7.2.4	釉料性质	(235)
7.2.5	总结	(241)
	参考文献	(241)
8	专题研究论文(第一作者:俞康泰)	(242)
8.1	铬锡红色剂中铬的价态研究	(242)
8.2	窑内气氛对铬锡红釉呈色的影响	(249)
8.3	窑内气氛对天目釉呈色的影响	(260)
8.4	三原色陶瓷色剂浅论	(273)
8.5	对锡铋型半导体釉导电的微观结构研究	(282)
8.6	半熔块磷锆乳浊釉用于卫生陶瓷的研究	(289)
8.7	对我国陶瓷色釉料工业生产发展的几点建议	(299)
8.8	釉面缺陷分析中常用的测试技术及其应用	(306)

0 绪 论

0.1 色料、颜料、彩料、色剂、着色剂等名词的含义和异同

色料是“着色材料”的通称,陶瓷色料是在陶瓷制品上所使用的着色材料的通称,它包括釉上、釉中、釉下以及使釉料、化妆土和坯体着色的材料。

陶瓷颜料可认为是引入所有陶瓷着色材料中最基本的发色物质。这种基本发色物质通常是各种人工着色无机化合物,少数情况下是天然着色矿物或金属氧化物。

彩料是指能在陶瓷坯体或釉面上直接进行彩饰所用的着色颜料。如釉上彩料、丝印彩料、渗花彩料等。

给物体上色的物质统称为色剂或着色剂,能使陶瓷色料、颜料和彩料呈现颜色的物质称为陶瓷色剂或着色剂。它们是制造陶瓷色料、颜料和彩料的基础原料。

颜料、色料与彩料,包括色剂或着色剂这五个术语在陶瓷工业中实际使用时并没有一个严格的区分。尽管它们各有自己独特的含义,但在实际使用中经常根据习惯使用,有些术语在行业中流行后就习惯成自然了。

0.2 陶瓷与装饰、装饰材料及装饰技术

陶瓷制品表面离不开装饰,好的装饰使制品身价百倍。高水平的装饰材料与装饰技术是陶瓷装饰的基础和保证。

如世界著名的迪高砂公司(Degussa)不久前推出了“金属干涉

色”，它用于装饰建筑瓷砖、各类瓷器、炆器等。

该系列共有 13 种颜色，均具有独特的装饰效果。它们是建立在特殊的助熔剂和新型色料的基础上的。此种色料与普通色料相比具有不同凡响的特殊外观色彩，用它装饰的釉面，光泽度更高，更加卫生和更易于清洗，热稳定性好，耐冲击性强。该系列中的四种金属光泽颜色是银白色、青铜色、红棕色和红色。它们在有光或无光的背景釉中呈现特有的金属色，其余九种颜色除具有金属外观外，还具有迪高砂公司(Degussa)介绍的“干涉效应”，它们借助于背景颜色和入射角的不同呈现特有的多变化的干涉色。其中烧成后的钴蓝或黑色釉，即使釉层很薄，在暗淡背景下也具有强烈的色彩。相反，在明亮背景下则呈现淡而柔和的颜色。当从边上以不同角度去观察时就会看到好像披上了一层透明的淡绿、淡蓝、淡红或金黄的虹彩，随角度变化，颜色也会发生变化，非常绚丽、高雅。

产生这种干涉效应的原因在于这种新型色料具有一种特殊性质。它只允许一部分可见光透过，其他的则反射回去。在黑暗背景下能透过色层的光被吸收，而在明亮背景下，则光大部分被反射，因而出现浅淡色。迪高砂公司(Degussa)开发的干涉色分别为：绿色、钢绿色、蓝色、松绿色、亮黄色、金色、浅紫色、玫瑰红色和橙红色九种。

迪高砂公司(Degussa)开发的四种金属色以任意比例相混合，从而产生调着色，也能在其中加入九种干涉色，从而导致特殊的效果。

九种干涉色仅能在一定范围内混合，以一种干涉色为基调，其他干涉色的加入量不得超过 25%，否则就会导致“色脏”，同时颜色的复合会在一定程度上减弱干涉效果。

这种装饰可使制品的身价增加十倍甚至数十倍。如用这种手法装饰的腰饰砖，每块售价 5~20 美元。它可采用各种施釉方式或丝网印，即包括湿法和干法，但需两次或多次烧成，背景色应在较高的温度下烧成，以避免干涉效果的减弱。金属色和干涉色也能相

互复合。

产品能直接或间接地采用丝网印花,迪高砂公司(Degussa)建议金属色采用 103~148 目筛的丝网,而干涉色则需采用 186~200 目筛的丝网。同样的产品也能用于喷釉、浸釉、浇釉方法,它们适用于描边机和印花机。采用该装饰的产品在辊道窑或梭式窑中最后烧成,烧成温度为 760~900℃。烧成周期为 45 分钟,而传统的烧成周期则为 10 小时。

0.3 陶瓷装饰技术的回顾和展望

在我国,无论是建筑卫生陶瓷还是日用陶瓷,在正值世纪之交之时都面临一个提高产品档次,扩大出口创汇的紧迫任务,要完成这个任务,关键一条是要大幅度提高制品的装饰水平。

装饰对于提高建筑卫生陶瓷和日用陶瓷的出口量和售价,起着举足轻重的作用,它涉及到材料、工艺、工艺装备和工艺美术等多个领域,有的还涉及到其他学科和行业,如电子工业、自动控制技术、计算机硬件和软件技术等。

0.3.1 陶瓷装饰技术的回顾

首先让我们回顾一下现有的建筑卫生陶瓷装饰技术的手法和水平。

建筑卫生陶瓷的装饰技术的手法大致可分成以下几类:

(1)施釉装饰

它可细分为:

①湿法施釉装饰,包括透明釉、乳浊釉、颜色釉、特殊装饰效果釉。

②干法施釉装饰。

③高温热喷涂釉和高温撒干粉施釉法。

(2)图案花样装饰

根据被装饰的制品表面施釉与否又可分为：

①釉上和釉中装饰，包括手绘与贴花以及丝网印。

②釉下图案装饰，包括手绘与贴花以及丝网印。

③无釉坯体图案装饰，即无釉玻化砖的装饰，有斑点料掺彩装饰和渗花装饰两种。

④无釉瓷质砖的镜面加工，即对无釉瓷质墙地砖进行抛光处理，使其表面呈柔和晶莹的镜面效果。

(3)多层次立体图案花样装饰

它通常借助于干式釉和三次重烧技术。其中，施釉装饰技术是目前建筑卫生瓷生产中应用最广泛的装饰技术之一，而采用贴花纸装饰（主要是釉上贴花纸装饰）则是目前日用瓷生产中应用最广泛的装饰技术。

建筑卫生陶瓷的施釉装饰技术除传统生产工艺中的湿法施釉技术外，还发展了诸如干法施釉和高温施釉等多种新的施釉技术。采用这些新技术所得到的装饰效果比起传统的装饰来要好得多。

这里要特别提一下特殊装饰效果釉的装饰手法。所谓特殊装饰效果釉是指采用特殊的釉组成或采用几种不同釉的组合，使釉在烧成过程中通过化学反应、析晶、偏析、液相分相等作用，从而产生特殊的装饰效果，如结晶釉、无光釉、仿金属光泽釉、砂金釉、纹理釉、虹彩釉以及不久前问世的偏光釉、金属干涉色釉等。这些釉料的采用既涉及新型色釉料，也涉及到相应的多种施釉、彩饰手段，是当今建筑卫生陶瓷制品，特别是墙地砖制品增加花色品种、增强装饰效果、大幅度提高产品附加值的重要途径；尤其是无光釉几乎为所有墙地砖制品和部分卫生陶瓷制品所采用。还需特别指出的是，随着全民环境保护意识和对提高生活质量的认识日益加强，生态陶瓷、环境陶瓷应运而生，其发展非常迅速，与之相配套的“环境釉”、“杀菌釉”、“自洁釉”(selfcleaning glaze)、耐磨釉、防滑釉也纷纷涌现，并已有相应商品出售。这些“功能釉”以功能为主，也具有一定的装饰效果。由于这一类制品有利于环境保护和生态

平衡、有益于防病强身,故被称为 21 世纪的装饰精品。

近几年干式釉装饰技术发展非常迅速。它是采用不同方式将干釉粉(熔块粉、熔块粒、熔块片、造粒釉粉)分布到陶瓷坯体的表面并使其固着的施釉方法。根据施釉方式不同,可将干法施釉分为撒干釉、坯釉一次施压成型、流化床施釉和静电干法施釉等。

干法施釉技术是施釉技术的一次革命,它打破了长期以来采用釉浆湿法施釉的传统。它具有很多突出的优点,如①釉料消耗降低;②无废水、残浆处理,环境污染大大减少;③釉面性状好;④装饰效果好;⑤节水、节能。

干式釉装饰通常与三次烧成技术联系起来。90 年代初,用于日用餐具细瓷的传统三次烧成工艺在素有陶瓷墙地砖王国之称的意大利再次兴起。它用于墙地砖装饰上大放光彩,并在短期内风靡世界。

釉面砖三次烧成工艺中,以贵金属和高档色釉料熔块为原料。采用干法施釉新技术和色釉料新品种,如结晶釉、金砂釉和 SC-玻璃等,除了手工彩绘外,在装饰、烧成的设备上也不断完善和提高,应用现代电脑设计丝网印花图案,烧成实现自动控制。经三次装饰后的釉面砖产品高贵华丽,精美无比,甚至可与艺术品相媲美,其价格一般为相同尺寸普通釉面砖的 30~50 倍。以 50mm×100mm 三次烧成装饰砖为例,其售价可高达 20 美元/片,而其成本仅为 1 美元,可见高档产品其投入产出比之高。意大利陶瓷墙地砖之所以能称霸世界,并引导该领域世界新潮流,其装饰水平之高无疑是一个重要因素,值得我们借鉴。

下面介绍一下有关高温施釉装饰技术。

高温施釉装饰技术是指在陶瓷制品烧至某一高温时,向窑内撒入易挥发的干釉粉(这点与传统的盐釉装饰手法很相似)或在窑尾处喷入无机或有机金属溶液,从而在制品表面形成釉面。由此高温施釉可分为高温撒干粉法和高温热喷涂法两种。

高温施釉法可以提高釉层和坯体的互溶性,提高制品的表面

硬度和耐磨性。由于施釉是在制品坯体和底釉中的有机物已经氧化分解后再进行的,因而在釉层中很少产生气泡与裂纹。采用该方法所得到的釉的质量明显高于传统的湿法施釉方法。

陶瓷制品的图案装饰技术是一种美术设计与陶瓷工艺技术相结合的装饰技术。它是运用丝网印刷技术或手工彩绘方法,将美术设计人员事先设计好的图案转移至陶瓷制品表面,烧成后即得到所需要的图案装饰效果。图案装饰技术具有经济、实用、美观等方面的优点,因而在建筑卫生陶瓷和日用陶瓷工业中得到迅速发展。

陶瓷制品的图案装饰技术可分为釉面图案装饰技术和无釉坯体图案装饰技术两大类。

釉面图案装饰技术就是在施釉制品表面进行图案装饰。根据装饰图案的转移方式可分为丝网印刷和手工彩绘两种。

手工彩绘工艺是指用人工描绘的方法,将装饰图案转移于制品表面。它的操作工艺与传统陶瓷手工彩绘一样,此法生产效率低,图案再现性差,主要用在工艺美术瓷的装饰上。

目前,建筑卫生瓷制品图案装饰中采用最多的手法是丝网印刷技术。它是采用丝网印板直接将图案印刷在陶瓷制品上,与手工彩绘相比,丝网印刷工艺具有生产效率高,图案再现性好,工艺简单等优点。

根据丝网印花与施釉的顺序,可将丝网印刷工艺分为四种:

(1) 釉上印花

用低温釉上彩料在釉烧后的釉面上印彩,再在 $650\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烤花窑或梭式窑中烧成。此法主要用在日用瓷上,少量采用在卫生瓷上。

(2) 釉下印花

在烧后的素坯上印花,再施一层透明或半透明釉,然后在 $1050\sim 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下釉烧。此法适用于二次烧成釉面砖。在生坯上印花再施一层透明或半透明釉,然后在 $1250\sim 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下一次烧成,此法主要用在日用瓷上。

(3) 釉中印花

在坯体上施一层釉底料(化妆土),然后在其上印彩,再罩上一层透明或半透明釉,在 $1150\sim 1120^{\circ}\text{C}$ 烧成。此法工艺先进,装饰效果好,已在墙地砖生产中广泛采用。对应日用瓷则有釉中彩,即用中温釉中彩料在釉烧后的釉面上印彩。再在 $1250\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 下烧成。

(4) 釉面印花

即在施釉未烧的釉面上印制图案,再在 1100°C 左右进行釉烧。釉面印彩的底釉釉色可进行选择,然后与同样富于变化的图案花纹颜色相映,因而可产生各种变化效果,加上釉面上印出的图案花纹十分清晰生动,所以釉面印花具有很强的艺术感染力。由于釉面印花后再经高温烧成,图案花纹已和釉面融为一体,具有较高的强度及耐磨性,特别适合于地面砖装饰。

在陶瓷图案装饰的最后部分我们介绍一下无釉坯体图案装饰。它是指对不施釉的制品进行图案装饰,对应建筑陶瓷制品,就是对无釉玻化砖的装饰。目前主要有固体渗彩斑点装饰和液体渗彩印花装饰两大类。

固体渗彩斑点装饰就是在白坯料(基料)中加入一定比例的色料使其着色,经喷雾干燥造粒后制成彩色粉料。再将它与喷雾干燥制得的白色粉料以一定比例混合均匀后,经压制、干燥、施透明釉、烧成,最终制得各种彩色斑点玻化砖。它具有花岗岩的外观质感和传统陶瓷马赛克的色点装饰外观以及极好的耐磨、抗折、抗冻和防污(因为上了一层薄薄的透明釉)等特性,故为用户所喜爱。但由于它的色彩和图案较为单调,因而只能作为中、低档产品。

近几年渗彩印花装饰(简称渗花装饰)得到迅速发展,它是为解决渗彩斑点装饰玻化砖其图案过于单调的不足而研制开发的。尽管目前渗彩液的颜色还不多,有待继续开发,但图案的变化却非常丰富,经抛光后光滑晶莹,亮如镜面,色泽丰富多彩,它集天然花岗岩的耐磨、耐腐蚀、高强度、不吸脏以及天然大理石的丰富装饰