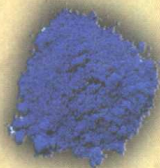


现代陶瓷色釉料 与 装饰技术手册



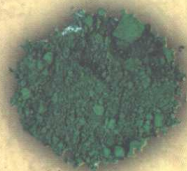
XIANDAI TAOCI SEYOULIAO



YU ZHUANGSHI JISHU



SHOUCE



主 编
俞 康 泰

武汉工业大学出版社

7601

现代陶瓷色釉料 与 装饰技术手册

主 编	俞康泰		
副主编	赵宗昱	高升洲	郑曼云
	张旭东	田道全	徐银舟
编 委	朱志斌	张秀彩	田 高
	徐望辉	胡亚萍	张铭霞
	童申永	李贵佳	孙德亮

武汉工业大学出版社

· 武 汉 ·

【内 容 简 介】

在陶瓷工业的生产技术中,作为陶瓷主要装饰材料的色釉料的品种和质量、装饰手法、装饰质量等是提高我国陶瓷产品的整体质量,从以中低档次为主向高档次转变的关键技术之一。本书是为满足从事陶瓷色釉料生产和应用、开发和研究的科学技术人员的迫切需要而编写的一部实用工具书。本书以实用性为主要特色,重点涉及陶瓷色釉料的制造工艺、使用方法、适用范围及应用指南,并兼顾有关理论知识,如呈色机理和呈色稳定性的研究等,书中还介绍了国内外陶瓷色釉料发展的最新动态。

全书共分十六章,主要内容包括:陶瓷色料,几种主要类型的陶瓷色料,色料制造中常用的矿化剂,陶瓷釉料,长石-石灰混合釉和灰釉,铅釉和锌、镁、钡、锂釉,乳浊釉,颜色釉,功能釉,熔块,色坯与化妆土,彩料,成釉,陶瓷用添加剂,装饰技术,综合装饰及“三次或多次重烧”装饰。书末还附有16个常用参数的表格,以方便读者查阅。

本书可供从事陶瓷色釉料与装饰工作的生产技术人员、科研人员及大中专院校无机非金属材料工程专业以及相关专业的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代陶瓷色釉料与装饰技术手册/俞康泰主编. —武汉:武汉工业大学出版社,1999.5
ISBN 7-5629-1373-0

I. 现…

II. 俞…

III. 陶瓷-颜色釉-装饰技术-手册

IV. TQ174.4

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
(武汉市洪山区珞狮路 122 号 邮编 430070)
各地新华书店经销
武汉工业大学出版社印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:24.5 插页:1 字数:620 千字

1999 年 5 月第 1 版 1999 年 5 月第 1 次印刷

印数:1~3000 册 定价:38.00 元

前 言

70年代以来,我国陶瓷工业的生产技术及其装备发生了全面的革新。特别是80年代中期以来,许多大中型企业纷纷采用了国内外最先进的工艺和技术装备,短短几年时间,就显著地改变了我国陶瓷工业的面貌。随着高技术新材料迅猛发展的21世纪的到来,整个陶瓷工业实现现代化势在必行,其生产技术必将发生更深刻的革命。

我国的传统陶瓷产品,包括日用陶瓷产品和建筑卫生陶瓷产品,就其产量而言,早已稳居世界第一,但我国生产的传统陶瓷产品仍以中低档为主,花色品种少,产品质量低。这里一个很重要的原因就在于产品的装饰水平普遍较低,装饰手法单调,装饰质量不高,而作为陶瓷主要装饰材料的色釉料,无论在品种上还是质量上都无法与国际上的先进水平相比,从而严重影响了我国陶瓷产品整体质量的提高。我国在“八五”期间通过引进技术和中外合资等形式,相继建立了一批专业性的色釉料工厂,这些工厂的生产设备和生产工艺与国外一些同类型厂家相近,它们的相继建成和投产大大提高了我国色釉料生产的整体水平,过去生产高档陶瓷产品所需色、釉料全部依赖从国外进口的局面开始被扭转。但目前仍然存在不少问题:一是我国目前色、釉料生产的总体专业化水平仍较低,还有不少厂家采用小隧道窑、推板窑、反射炉烧制色料,用小池窑或小回转窑小批量生产熔块,质量上存在的问题不少,品位低;二是采用从国外引进技术的厂家,虽然硬件(装备)到了位,但软件(技术)并没有到位或没有完全到位,加上生产管理上存在的不足,这些厂家还没能充分发挥预期的效益,在花色品种和产品档次上还有待进一步提高;三是作为色、釉料和熔块生产用的原料,还没有实现生产的专业化、标准化,因而品位不高且不稳定,它严重地影响了色釉料和制品装饰的质量;四是国内色釉料产品的系列化、标准化工作还不完善,色釉料的检验、应用、新产品开发、再改进的技术系统和运行系统还很不完善;五是色、釉料的研究水平还较低,对引进技术的消化吸收还不够。这些问题都有待于在21世纪内加以改进和彻底解决。

人类社会进入知识经济时代,产品的竞争,归根到底是参与研究、开发和制造产品的人才的竞争。在科学技术和信息高速发展的今天,从事陶瓷色、釉料研究和开发、生产和应用的科学技术人员迫切需要有关这方面的较全面、较系统的知识和信息。鉴于目前我国图书市场上这类书籍不仅较少,而且已有的图书内容又比较陈旧的现状,武汉工业大学出版社自1997年底开始选题策划并组织实施,邀请了我国陶瓷色釉料与装饰技术领域里在理论研究、技术开发与生产应用等方面卓有成就的部分专家、教授,历时一年,几易其稿,共同编撰了这部实用工具书《现代陶瓷色釉料与装饰技术手册》。本书内容丰富、新颖、系统、简洁,突出了以实用性为主的特色。它作为《陶瓷色釉料与装饰导论》一书的姊妹篇(《陶瓷色釉料与装饰

导论》一书已于1998年8月由武汉工业大学出版社出版发行,俞康泰编著),前者侧重于理论阐释,后者则侧重于技术应用,希望从事这方面工作的读者阅读后能有所裨益,并希望广大读者提出宝贵意见。

本手册由俞康泰同志担任主编,赵宗昱、高升洲、郑曼云、张旭东、田道全、徐银舟同志担任副主编。各章节的主要编写人员及分工为:第1章、第4章和附表(部分)由武汉工业大学俞康泰、田道全等同志负责编写;第2章(2.1、2.3、2.4)和第6章(6.3)由湖北省黄石市万事达陶瓷颜料有限公司徐银舟同志负责编写;第2章(2.2、2.5)、第3章、第6章(6.1、6.2)、第7章、第10章、第11章由山东建材学院赵宗昱同志负责编写;第5章、第14章和附表(部分)由山东轻工业学院张旭东同志负责编写;第8章、第9章、第12章、第13章、第15章和第16章由山东工业陶瓷研究设计院高升洲、郑曼云、朱志斌、张秀彩、张铭霞、童中永、李贵佳、韩廷恩、孙德亮等同志负责编写。参加编写工作的人员还有武汉工业大学田高(研究生)、浙江省绍兴光宇集团华强墙地砖有限公司徐望辉、胡亚萍等同志。全书由俞康泰同志拟定编写大纲,并在征得编写人员同意后对部分章节作了适当调整、删节和修改;由俞康泰、田道全同志负责全部书稿的统稿和最后的通审工作。

武汉工业大学出版社田道全同志负责本书的选题策划并担任责任编辑,与编委会配合默契,对本手册的编写和出版工作提出了许多宝贵的意见。

本手册的出版工作虽经多位专家、教授辛勤编撰和审校,但疏漏或不妥之处仍恐难免,恳请广大读者批评指正。

《现代陶瓷色釉料与装饰技术手册》编委会

1998年12月

目 录

1 陶瓷色料	(1)
1.1 色料的组成与分类	(1)
1.1.1 色料中的着色元素、性质及其在元素周期表中的位置	(1)
1.1.2 色料的命名和分类	(4)
1.1.3 色料和阳离子配位选择性顺序的关系	(9)
1.1.4 各种颜色的获得和所用色料的说明	(10)
1.1.5 色料的呈色均匀性和稳定性	(11)
1.1.6 色料的颗粒大小、颗粒组成及其对性能的影响	(14)
1.1.7 色料、基釉、乳浊剂的相互匹配	(17)
1.1.8 色料的制造方法和主要工艺参数	(17)
1.1.9 色料配方实例	(20)
1.1.10 颜色的表示方法:孟塞尔(Munsell)表色系统和国际照明委员会(CIE) 表色系统	(22)
2 几种主要类型的陶瓷色料	(39)
2.1 尖晶石类色料	(39)
2.1.1 陶瓷色料中常使用的尖晶石类色料	(40)
2.1.2 尖晶石色料在坯、釉中的高温稳定性	(42)
2.1.3 尖晶石色料的化学组成	(43)
2.1.4 一些尖晶石类色料对基釉的基本要求	(43)
2.2 锡基色料	(44)
2.2.1 概述	(44)
2.2.2 锡基色料的合成	(49)
2.2.3 锡基色料的应用	(50)
2.3 锆基色料	(50)
2.3.1 概述	(50)
2.3.2 锆钒蓝色料	(50)
2.3.3 钒锆黄色料	(51)
2.3.4 锆锆黄色料	(52)
2.3.5 锆铁红色料	(54)
2.4 包裹色料	(55)
2.4.1 概述	(55)

2.4.2	ZrSiO ₄ /Cd(S,Se)包裹色料	(55)
2.4.3	包裹色料的质量控制	(58)
2.4.4	包裹色料的新型制备方法——化学共沉淀法	(58)
2.4.5	新型包裹色料的开发	(58)
2.5	液体色料	(60)
2.5.1	贵金属液体色料	(61)
2.5.2	电光水	(63)
2.5.3	釉面喷涂金属光泽液体色料	(63)
2.5.4	坯体渗透装饰液体色料	(64)
3	色料制造中常用的矿化剂	(65)
3.1	矿化剂的作用	(65)
3.2	常用矿化剂的基本性质	(65)
3.3	矿化剂在色料合成中的应用	(66)
3.3.1	不同色料使用的矿化剂	(66)
3.3.2	不同矿化剂的作用机制	(68)
4	陶瓷釉料	(70)
4.1	釉的组成与分类	(70)
4.1.1	“釉”的涵义与组成	(70)
4.1.2	釉的分类	(71)
4.2	釉的主要性质	(77)
4.2.1	釉性质的加和性	(77)
4.2.2	釉的力学性能	(77)
4.2.3	釉的热学性能	(80)
4.2.4	釉的抗化学腐蚀性能	(81)
4.2.5	釉层的光学性能	(81)
4.2.6	釉的析晶能力	(82)
4.3	釉用原料	(82)
4.3.1	釉用化工原料	(82)
4.3.2	釉用矿物原料	(83)
4.3.3	釉用辅助原料	(85)
4.3.4	正确地选择釉用原料的原则	(87)
4.4	釉颜色的测定	(87)
4.4.1	釉颜色的测量和分析	(87)
4.4.2	釉颜色的预测	(94)
4.4.3	生产工艺的变动对釉颜色的影响	(98)

5 长石-石灰混合釉和灰釉	(104)
5.1 长石釉	(104)
5.2 石灰釉	(104)
5.3 长石-石灰混合釉	(104)
5.4 灰釉	(129)
5.4.1 天然灰釉	(129)
5.4.2 合成灰釉	(130)
6 铅釉和锌、镁、钡、锂釉	(135)
6.1 铅釉	(135)
6.1.1 简单铅釉	(135)
6.1.2 同时含其他熔剂的铅釉	(136)
6.1.3 彩色铅釉	(139)
6.2 钙锌釉、钙镁釉、钙钡釉	(142)
6.2.1 钙锌釉和锌釉	(142)
6.2.2 钙镁釉和镁釉	(144)
6.2.3 钙钡釉和钡釉	(145)
6.3 锂釉	(145)
7 乳浊釉	(150)
7.1 乳浊机理	(150)
7.2 乳浊釉的分类与特征	(152)
7.3 锡乳浊釉	(152)
7.3.1 二氧化锡乳浊剂	(152)
7.3.2 锡釉的工艺特征	(153)
7.4 锆乳浊釉	(154)
7.4.1 含锆乳浊剂	(155)
7.4.2 锆乳浊釉的特征	(156)
7.4.3 锆釉的组成	(156)
7.5 钛乳浊釉	(158)
7.5.1 钛乳浊釉的特征	(158)
7.5.2 钛釉的组成	(159)
8 颜色釉	(162)
8.1 铜釉与铁釉	(162)
8.1.1 铜釉	(162)
8.1.2 铁釉	(163)
8.2 失透釉	(164)

8.2.1	锌失透釉	(165)
8.2.2	铬失透釉	(165)
8.2.3	氧化锡与氧化钛失透釉	(165)
8.2.4	铬红釉	(165)
8.3	无光釉	(166)
8.3.1	锌无光釉	(166)
8.3.2	钙无光釉	(167)
8.3.3	镁无光釉	(170)
8.3.4	不熔性无光釉	(170)
8.4	铜红釉	(171)
8.5	镉硒红釉	(174)
8.6	金属光泽釉	(176)
8.6.1	概述	(176)
8.6.2	涂敷热解法与仿金技术	(176)
8.6.3	热喷涂法制造金属光泽釉	(181)
8.6.4	蒸镀法制造金属光泽釉	(183)
8.6.5	烧结法制造金属光泽釉	(183)
8.7	结晶釉	(188)
8.7.1	概述	(188)
8.7.2	硅酸锌结晶釉	(191)
8.7.3	硅酸钛结晶釉	(192)
8.7.4	硅酸锰结晶釉	(192)
8.7.5	铁红结晶釉	(194)
8.7.6	金星釉	(195)
8.8	特种颜色釉	(197)
8.8.1	变色釉	(197)
8.8.2	偏光釉	(198)
8.8.3	珠光釉	(200)
8.8.4	虹彩釉	(201)
8.8.5	花釉	(205)
8.9	颜色釉制备工艺	(208)
9	功能釉	(212)
9.1	荧光釉	(212)
9.1.1	概述	(212)
9.1.2	荧光釉的组成	(212)
9.1.3	荧光釉制备工艺	(214)
9.1.4	荧光釉制备实例	(214)
9.2	抗菌釉	(216)

9.2.1	概述	(216)
9.2.2	抗菌机理	(216)
9.2.3	抗菌剂的作用	(217)
9.2.4	抗菌剂性能评价	(218)
9.2.5	抗菌釉介绍	(218)
10	熔块.....	(220)
10.1	熔块的组成和分类.....	(220)
10.2	熔块的构成要素及主要性质.....	(221)
10.2.1	熔块的构成要素.....	(221)
10.2.2	熔块性质.....	(224)
10.3	熔块的制备工艺.....	(228)
10.3.1	熔块熔制温度与时间.....	(228)
10.3.2	熔块料组分的飞扬和挥发.....	(229)
10.3.3	高档熔块熔制新技术.....	(230)
11	色坯与化妆土.....	(232)
11.1	色坯.....	(232)
11.1.1	色坯装饰的特点和类型.....	(232)
11.1.2	色坯着色材料.....	(233)
11.1.3	色坯中着色物质与坯料间的相互影响.....	(234)
11.2	化妆土.....	(236)
11.2.1	概述.....	(236)
11.2.2	化妆土的基本特性.....	(236)
11.2.3	化妆土的组成.....	(237)
12	彩料.....	(239)
12.1	釉上彩料.....	(239)
12.1.1	釉上彩料的种类.....	(239)
12.1.2	釉上彩料生产工艺流程.....	(239)
12.1.3	釉上彩料组成及配方实例.....	(239)
12.1.4	釉上彩料生产工艺要点.....	(242)
12.1.5	釉上彩料配方.....	(242)
12.2	釉中彩料.....	(243)
12.2.1	概述.....	(243)
12.2.2	釉中彩料组成及配方实例.....	(243)
12.2.3	釉中彩料生产工艺要点.....	(245)
12.3	釉下彩料.....	(245)
12.3.1	釉下彩料的种类.....	(245)

12.3.2	釉下彩料生产工艺流程	(246)
12.3.3	釉下彩料常用色基及配方实例	(246)
12.3.4	釉下彩料生产工艺要点	(248)
12.3.5	几种日用陶瓷用釉下彩料配方	(248)
12.4	丝网印刷彩料	(248)
12.4.1	丝网印刷彩料生产工艺流程	(249)
12.4.2	丝网印刷彩料的组成及配方实例	(249)
12.4.3	德国迪高沙丝网印刷彩料组成简介	(250)
12.5	液体渗花彩料	(252)
12.5.1	液体渗花彩料生产工艺流程	(252)
12.5.2	液体渗花彩料的组成及配方实例	(252)
12.5.3	液体渗花彩料制备工艺要点	(254)
12.5.4	液体渗花彩料配方	(254)
13	成釉	(255)
13.1	概述	(255)
13.2	釉用原料的选择及其在釉中的作用	(255)
13.2.1	釉用原料的选择	(255)
13.2.2	釉用天然原料的质量要求及其在釉中的作用	(256)
13.2.3	釉用化工原料的质量要求及其在釉中的作用	(257)
13.3	成釉的制备	(261)
13.3.1	成釉配制原则	(261)
13.3.2	成釉的生产工艺	(261)
13.3.3	成釉的质量控制	(262)
14	陶瓷用添加剂	(263)
14.1	坯用添加剂	(263)
14.1.1	解凝剂	(263)
14.1.2	增塑剂	(265)
14.1.3	润滑剂	(268)
14.1.4	结合剂	(268)
14.2	釉用添加剂	(270)
14.2.1	悬浮稳定剂	(271)
14.2.2	解凝剂	(271)
14.2.3	流变添加剂	(273)
14.2.4	消泡剂	(273)
14.2.5	防腐剂	(274)
14.2.6	粘合剂	(274)
14.2.7	固定剂	(275)

14.3	丝网印花添加剂	(276)
14.3.1	丝网印花分散介质	(276)
14.3.2	丝网印花溶剂	(277)
15	装饰技术	(278)
15.1	装饰方法分类	(278)
15.1.1	按装饰技法分类	(278)
15.1.2	按装饰用彩料及彩绘方法分类	(280)
15.1.3	建筑卫生陶瓷装饰分类	(280)
15.1.4	根据是否施釉及施釉的形式分类	(281)
15.2	装饰方法	(281)
15.2.1	釉上装饰	(281)
15.2.2	釉下装饰	(283)
15.2.3	釉中装饰	(285)
15.2.4	釉层装饰	(286)
15.2.5	坯体装饰	(287)
16	综合装饰及“三次或多次重烧”装饰	(289)
16.1	综合装饰技术概述	(289)
16.1.1	日用陶瓷综合装饰技术	(289)
16.1.2	卫生陶瓷综合装饰技术	(289)
16.1.3	建筑陶瓷综合装饰技术	(289)
16.2	三次或多次重烧装饰	(292)
16.2.1	三次烧成装饰工艺	(292)
16.2.2	三次烧成操作要点	(293)
16.3	干粒装饰	(295)
16.3.1	坯用干粒装饰	(295)
16.3.2	釉用干粒装饰	(299)
17	附表	(304)
附表 1	质量单位换算表	(304)
附表 2	温度换算表	(304)
附表 3	烧成中火焰颜色与温度对照表	(304)
附表 4	陶瓷色、釉料用原料一览表	(305)
附表 5	陶瓷矿物一览表	(317)
附表 6	由化学组成计算示性矿物组成计算表	(337)
附表 7	由化学组成计算坯釉式计算表	(340)
附表 8	由“坯釉式”计算配料量计算表	(345)
附表 9	由生料量计算熔块质量计算表	(358)

附表 10	浆料的“真密度—波美浓度—固体物料含量”关系表	(364)
附表 11	标准测温锥的锥号与温度对照表	(365)
附表 12	标准测温锥的化学组成	(366)
附表 13	各种筛的规格对照表	(370)
附表 14	离子半径与配位数表	(371)
附表 15	X 射线衍射图谱衍射角与面间距($2\theta \sim d$)对照表($\text{CuK}\alpha$)	(374)
附表 16	元素周期表(书末插页)	
参考文献		(379)

1 陶瓷色料

1.1 色料的组成与分类

1.1.1 色料中的着色元素、性质及其在元素周期表中的位置

1870 年俄国科学家门捷列夫(Mendeleev)和德国科学家劳尔·梅耶(Lothar Meyer)分别独立地对元素性质和原子量之间关系的本性作了较为详细的研究,并得出了如下结论,即元素的性质是它们原子量的周期函数,这就是著名的元素周期定律。

周期定律对于元素及其化合物系统分类的研究是极为有利的工具。由于陶瓷的着色要取决于色料及釉中所用原料的化学成分,通常利用周期律能够对显色性质加以分类。

(1) 过渡元素

表 1.1 所列为周期表中的过渡元素,可以肯定地说,几乎所有用来制备陶瓷色料的呈色元素都属于这类元素,还有少数的则属于稀土元素。我们将 s 和 p 能级被电子填充的元素称为典型元素, d 能级被电子填充的元素称为过渡元素,还有 f 能级被电子填充的两组元素(镧系和锕系)即稀土元素。其中,着色元素在化学元素周期表中的位置参见本书附表 16 所示。

表 1.1 元素周期表中的过渡元素

族	族内元素	在陶瓷中主要的颜色
ⅢB	Sc、Y、La、Ac	无色—白色
ⅣB	Ti、Zr、Hf、Rf	黄色 白色
ⅤB	V、Nb、Ta、Ha	中等强度黄色
ⅥB	Cr、Mo、W、U	强烈的黄色—绿色(及不正常的红色)
ⅦB	Mn、Tc、Re	棕色—黑色
Ⅷ	Fe、Co、Ni Ru、Rh、Pd Os、Ir、Pt	强烈的蓝色—黑色(特别是混合态)

过渡元素具有三个显著特点:

- A. 具有可变的化合价(形成颜色的一个重要因素);
- B. 在熔体中生成有色的离子;
- C. 在许多高温反应中可用作催化剂。

① 第ⅢB~ⅦB族和第Ⅷ族元素

第ⅢB~ⅦB族和第Ⅷ族元素属于过渡元素,这里仅从陶瓷呈色的角度对主要着色元素进行探讨。

A. 第ⅢB族——钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)和锕(Ac)

有关这 4 种元素作为陶瓷色料的知识很少。有文献报导 Sc 在绿柱石(beryl)砂中是蓝色

剂,而钪可以生成淡黄色,但它们在正常状态下是无色的。

B. 第ⅣB族——钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、铪(Rf)

钛是一种大家都熟悉的棕黄色颜料,并且对它的许多性质作过深入的研究。它被用来制备黄色,并在一定的条件下能合成蓝色、灰色和白色。当以 Ti_2O_3 (或组成还不清楚的低氧化物) 形式存在时生成蓝色。 Ti_2O_3 具有刚玉结构,并且在还原条件下很容易与 Al_2O_3 生成固溶体呈美丽的宝石蓝色,但若置于高温的氧化气氛中,则蓝色减退为黄色或白色, TiO_2 在搪瓷中广泛用作白色乳浊剂,但在高温下($>1000^\circ\text{C}$),特别是在含有少量氧化铁时呈黄色(转变成金红石)。若将它以一定比例和 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 形成钙榴石,则可用作陶瓷乳浊剂。氧化锆是新型色料最好的载体和稳定剂,它本身不呈色,但以它作为基础的锆系色料呈色非常丰富多彩,代表性的色料有锆钒蓝、锆锆黄、锆铁红、钒锆黄、锆硒红包裹色料等。硅酸锆是当今使用最广泛的白色乳浊剂,它几乎代替了过去的氧化锡。

钪通常存在于硅酸锆中,在化学性能上铪和锆很相似,对铪单独呈色的研究还很少,但它对锆系色料的呈色有重大影响。

C. 第ⅤB族——钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、铪(Ha)

钒的化合物能够形成极稳定的陶瓷色料,同时只需少量即能生成强烈的颜色。在形成钒色料中矿化剂是很重要的。利用矿化剂使坯料或釉料中的钒色料呈棕色、黄色、宝石蓝以及绿色、黑色等不同颜色。在陶瓷色料中对铌、钽和铪的研究较少,但 Nb 能生成灰黄色和棕色。根据文献报导 Ta 可生成深黄色。

D. 第ⅥB族——铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)、铀(U)

该族内,部分元素可作为陶瓷和玻璃的色料。氧化铬以及其他铬的化合物能生成各种色调的绿色、黄色、棕色和特殊的铬锡红。钨生成的金丝黄色,只能用于玻璃工业或釉中,氧化钨在一定条件下产生蓝色。

铀作为玻璃与釉的着色剂,在有大量铅的条件下生成浅红色,它在化学性质上与铬很相似。铀在氧化气氛下烧成时呈淡黄色,而在还原的条件下烧成时则为黑色。在氧化物 UO 状态下则呈绿色, UO_2 可用来制备红、黄和橙的色料。 UO 用来制备绿色色料。

钼主要用作黄色颜料,在专利文献上曾经介绍它可作为灰色颜料的成分,钼在玻璃中可以生成红色。

从陶瓷色料的研究来看,第ⅥB族是全部过渡元素中最有价值的一族,由于这个族的元素不但可以生成很强烈的黄色与绿色,而且也能生成最明亮的红色和粉红色。如铬锡红、盐基性的铬酸铅和铀酸铅。这些色料要求在较严格的控制条件下生产。铬锡红是由于铬离子(Cr^{4+})部分置换了锡榴石中的锡离子(Sn^{4+})而生成的,铬酸盐和铀酸盐红色在铅离子含量较少时是不稳定的。在 Cr-Sn 红中含有过量的铬时能促使颜料现出更多带些绿色的色调。

如果铀酸盐不平衡,将妨害形成 UO_4^{2-} 络合物,从而损害红颜色的生成。六价离子状态的铀(U^{6+})是黄色的,在加入 B_2O_3 后,则转变成黄绿色,但还原成 U^{4+} 时,在钠釉中为灰黑色, U^{6+} 在钾釉中为棕色,在硼硅酸盐中为灰红色。

E. 第ⅦB族——锰(Mn)、铼(Re)、铱(Re)

锰在这个族中是唯一的陶瓷色料,根据釉料的成分不同它能生成棕色和紫色。根据报告 Tc 在化学性能上与 Re 相似,能够得到绿色、蓝色和黑色的有色化合物,但它们在高温下不稳定,不能用作陶瓷色剂。

② 第Ⅷ族元素

该族内有铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)和铂(Pt)。

第Ⅷ族元素所包括的各种色料产生最深和最浓烈的颜色。钴系色料的呈色能力是最强的。镍也是一种效力最高的着色元素,采用五万分之一即能产生颜色。但Ni熔化于硅酸盐釉料中通常是不稳定的,它在很大程度上依赖于烧成温度及气氛。它的化合价随温度的变化而改变,而且根据釉式和烧成条件的不同,镍的化合物能够生成棕色、茶褐色、绿色和蓝色。硅酸镍特别容易形成再结晶,这种再结晶能够引起缺陷,也可能提高装饰效果。铂与铱用于制备美丽的黑色和灰色。但因价格太贵限制了它们在陶瓷颜料中的应用。用它们制备的黑色色料颜色纯正、呈色强度高。

铁是一种低温珐琅颜料和釉上彩料。它也可以作为用于釉下彩料的络合物和作为色釉的颜料,如棕色、红色和黑色。钌盐是紫色、黑色和灰色的,但由于这种金属太贵,所以很难大量用作陶瓷颜料。钯的颜色也是灰色和黑色的。

锇在一定的盐中生成深蓝色,但没应用于陶瓷。早在19世纪,陶瓷工作者在制造细瓷使用黑色和灰色颜料时,就已经知道把锇从铱中分离出来。

③ 第ⅠB、ⅡB族中的着色元素

A. 第ⅠB族中的铜、银和金

铜能生成红色、绿色和蓝色。由于它的挥发性和不稳定性,所以只能在900℃的温度下作为陶瓷色料,但如同钒结合使用,可将烧成温度提高到1050~1150℃;在传统的铜红釉中,铜是以 Cu_2O 胶体分布在玻璃相中呈特有的红色。

银常用少量制备闪光彩;金在微粒的状态下产生粉红色、红色和紫色。但这两种贵金属的更大用途则是在陶瓷制品,特别是工艺美术瓷上用作金属质的釉上彩饰。

B. 第ⅡB族中的镉

镉(Cd)能生成低温黄色,它与硒(Se)及硫(S)结合则生成一系列鲜艳的橙黄色与红色,用作釉上彩料。 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 为一种固溶体型色料,它很容易挥发,所以要急速地烧附在釉上,温度不可过高且要急速冷却。

(2) 部分稀土元素

其中用得较多的是镧系中的铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)和锆系中的铀(U)。

铈能生成黄色和淡绿色(或灰绿色),但很少用于陶瓷的着色。它与 TiO_2 结合,可在玻璃和釉中得到一种极为美丽的黄色,这种颜色的生成可能同钛酸铈的形成有关(另一种黄色是铈的钛酸盐)。钛酸铈的着色能力较弱,所以加入到釉中的 CeO_2 量要超过3%(质量百分比),增加 TiO_2 的含量,将明显增加其呈色强度。

氧化铈也用于墙地砖生产中,作为产生特殊效果的乳浊剂,它也可在搪瓷工业中代替氧化锡作为乳浊剂。铈-钒玻璃呈绿色,但在阳光下变成粉红色。

氧化镨(Pr_6O_{11})用来配制镨黄和绿色料;氧化钕(Nd_2O_3)用来配制紫色料及变色釉。

(3) 三个主族元素

第ⅤA族中的砷(As)和锑(Sb);第ⅥA族中的硒(Se)。

砷和锑产生黄色,但前者由于有毒性,通常不使用。拿浦尔黄(Naples Yellow,一种铅锑化合物)是一种普通黄色色料,但在通常生产条件下只能在1050℃以下才稳定。它在过烧后变黑,该色料用在釉中,要求基釉的组成中含有大量的铅,否则会变成白色。

第ⅥA族中的硒(Se),其单质结晶态为小的黑色闪光粉末;或小的红色、薄而透明的发亮结晶;还有非结晶硒为暗红色到黑色粉状物;胶体硒为暗红色粉状物,完全溶于水而生成红色荧光溶液。

硒赤为镉的硫硒化物固溶体,属低温陶瓷彩料,值得注意的是近年来出现了锆英石包裹的硫硒化镉高温陶瓷色料。还有硫硒化锌基陶瓷色料,它能形成从黄到红到栗色等一系列颜色,也属低温用彩料,其中能形成红色的必须掺杂硫硒化铜铟或硫硒化银铟,其他的只能形成亮黄色或亮橙色。

(4) 陶瓷色料呈色时所遵循的几条基本规律

① 大多数作为陶瓷色料的过渡元素,具有可变化合价的通性。

② 任何一种元素所生成的颜色取决于它在具体系统中所呈现的化合价和离子的配位数。

③ 基釉的组成和类型,周围的其他呈色离子,以及其他因素都能影响色料的呈色。

例如:钴在氧配位八面体 $[\text{CoO}_6]$ 中呈粉红色,而在氧配位四面体 $[\text{CoO}_4]$ 中则呈蓝色。在釉中的颜色通常由离子来呈现,氧化物不存在于分子熔体中,金属以阳离子形式在硅酸盐中存在。当一种元素在釉或玻璃中,同时出现两种化合价状态时则可取得较深的颜色,如:Co-Fe-Cr系黑釉或Co-Fe-Cr-Mn系黑釉。

许多陶瓷色料是将有色金属氧化物混合并加入助熔剂制备而成的,助熔剂能在煅烧中熔融,并使色剂溶解。这样就为熔体中的离子反应造成了条件,其中所发生的化学反应,包括原子的离子化和使原子重新排列以形成新的有色化合物。

在制备某些陶瓷色料时,可能没有熔剂存在,但窑内的气氛对固相反应有很重要的影响。没有液相和气相的纯固相烧结反应也可能在某些情况下产生,如钒锡黄色料的合成,通常认为这种色料是纯粹固相烧结反应的产物。

1.1.2 色料的命名和分类

(1) 陶瓷色料的命名

陶瓷色料最普遍的命名法是以其呈色来命名。如红棕、栗茶色、黑色、海碧、银灰、橘黄、绀青、桃红、玛瑙红等。其次,是在所呈色前冠以着色元素来命名,如:锰红、铬红、锑黄、钒蓝、铬绿等。铬红不止一种,根据载体不同,有铬锡红和铬铝红两种。为了进一步说明色料的特征,常在颜色前冠以呈色元素和主要载体元素来表示,如钒锡黄、锆钒黄等。为了进一步表明色料的矿物结构,可冠以矿物结构名称来命名,如刚玉型铬铝红、锡石型钒锡黄、斜锆石型钒锆黄、锆英石型锆钒蓝、锆英石型锆镨黄、锆英石型锆铁红,维多利亚绿又可称为石榴石型绿或钙铬石榴石绿或绿榴石。陶瓷色料的命名方法大致有上述四种。

(2) 陶瓷色料的分类

① 按组成分类

如表1.2所示,陶瓷色料按其组成大致可分为6类,即氧化物型、复合氧化物型、硅酸盐型、硼酸盐型、磷酸盐型和钨酸盐型。每类中又可分成几小类。

在复合氧化物型中,大部分色料属尖晶石型,其中最简单的是由+2价和+3价阳离子所组成。在硅酸盐型中,最简单的结构是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 群组成的孤岛状硅酸盐,如橄榄石型。