

目 录

引言	5
一、尖晶石式化合物的主要体系	8
1. 氧化镁 (MgO) 系.....	9
2. 氧化锌 (ZnO) 系.....	9
二、制造陶瓷色料的原料	12
1. 钴的化合物.....	12
2. 铬的化合物.....	13
3. 铁的化合物.....	14
4. 锰的化合物.....	15
5. 镍的化合物.....	16
6. 铜的化合物.....	16
7. 锌的化合物.....	17
8. 钨的化合物.....	18
三、颜料和色料生产概论	25
陶瓷色料的生产设备	28
1. 混和机.....	28
2. 木桶.....	30
3. 碾机.....	30
4. 烟爐.....	31
四、釉上色料	43
1. 助熔剂.....	43
2. 蓝色颜料和色料.....	50
3. 天蓝色和碧蓝色颜料和色 料.....	55
4. 绿色颜料和色料.....	55
3. 氧化钴 (CoO) 系.....	10
4. 氧化镍 (NiO) 系.....	11
9. 铝的化合物.....	18
10. 铬的化合物.....	19
11. 铁的化合物.....	19
12. 硼的化合物.....	20
13. 锌的化合物.....	20
14. 制造陶瓷色料用的其他 化合物.....	24
5. 球磨机.....	35
6. 离心机.....	38
7. 筛.....	40
5. 蓝绿色颜料.....	62
6. 黄色颜料和色料.....	63
7. 红色、红紫色和玫瑰红色 颜料和色料.....	68
8. 珊瑚红色料.....	75

9. 硫化鎳顏料和色料	77	14. 灰色顏料和色料	90
10. 鉻上硫化鎳色料	79	15. 白色色料	90
11. 丁香紫色和紫色色料	82	16. 陶瓷釉上色料的使用規 程	96
12. 褐色顏料和色料	82		
13. 黑色顏料和色料	86		
五、光澤顏料			101
1. 鐵光澤顏料	104	3. 鋼光澤顏料	106
2. 鈷光澤顏料	105	4. 錫光澤顏料	107
六、金制剂			107
(一) 金水制剂			107
1. 氯金酸鉛	108	7. 灑青溶液	111
2. 树脂酸金(金膠)	108	8. 5%樹脂酸鉛溶液	112
3. 金的有機化合物	109	9. 25%的無光金水	113
4. 10%和12%金水	110	10. 松香溶液	114
5. 硫化油	111	11. 地灑青溶液	114
6. “混合溶劑”	111		
(二) 粉狀金制剂			114
1. 金粉	114	2. 52%和83%的金粉	115
七、銀制剂			115
1. 銀膏	115	3. 50%銀粉的制剂	119
2. 20%銀水的制剂	118	4. 65%銀粉的制剂	120
八、釉下色料			121
(一) 釉陶器用釉下顏料和色料			122
1. 藍色顏料和色料	122	5. 鉻紅顏料和色料	132
2. 綠色顏料和色料	124	6. 褐色顏料和色料	135
3. 黃色顏料和色料	128	7. 黑色顏料和色料	137
4. 紅色顏料和色料	131		
(二) 瓷器用釉下色料			140
(三) 釉下用顏料水			143

附录I 陶瓷色料制造上所用各种物质的原子量、分子量、比 重和熔点	145
附录II 熔融高温计	151
参考文献	152

陶瓷顏料生产工艺学

[苏] M. A. 馬尔登諾夫 B. A. 魏日尔合著

張立言 張大石 合譯

輕工業出版社

1958年·北京

內容介紹

陶瓷顏料供作日用細瓷和美術陶瓷制品彩繪之用，以保證制品美觀和色彩夺目。我國過去有些陶瓷顏料多仰賴于進口供應，因此研究和利用本國礦產來生產此種顏料就具有重要意義，茲特選出本書以供陶瓷工業界的參考。

本書敘述了蘇聯各種不同形狀和顏色的釉上、釉下陶瓷色料的制法及其所用原料的性質，並概述了創造陶瓷色料、光澤顏料、金銀制剂等的工藝過程及所需設備。

本書中所引用的配方和生產數據，系來自蘇聯杜列沃色料廠及基輔藝術陶瓷實驗工廠，也有一部分系出于文獻資料。

本書可供陶瓷工業生產人員、建築材料專業及工業合作社工作人員閱讀之用。本書也可供硫酸鹽及建築材料專業的學生閱讀。

М. А. Мартынов и В. А. вицер
ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КРАСОК
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ УССР КИЛВ, 1956
(本書根據蘇聯烏克蘭共和國技術委員會出版局(УКНТ)原版譯出)

陶瓷顏料生产工艺學

(苏) М. А. 马尔琴诺夫 В. А. 魏甘尔合著

張立人 許子衡譯

*
第一 著者 改社 付版

(北京廣安門內西大街)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 1991 號

北京市印刷一厂印制

新华書店發行

*

757×1012 公厘 1/32, 4^{1/2} 印張, 1 檢頁, 106,000 字

1958年10月第1版

1958年10月北京第一次印制

印制：北京市書刊出版業營業許可證出字第 1991 號

售書處：北京市書店

引　　言

陶瓷色料有許多种：有的是一些彩色顏料用易熔玻璃（大多数为鉛玻璃）附着在上釉的陶瓷制品表面上的；有的是一些顏料塗在燒成的多孔陶瓷上以后再用一層釉掩盖住的；也有的是有色的熔剂和瓷釉用各种方法塗到制品上去的。

陶瓷色料从制备上看也有种种不同：有的是有色的硅酸鹽、鋁酸鹽、硅鋁酸鹽、有色鋁酸鹽在陶瓷材料（石英、高嶺土、長石）中或在陶瓷制品（瓷器、釉陶器、炻器和各种釉）上的固溶体；有的是在陶瓷料或釉中形成的一些有色貴金屬的固溶体或混悬体。

焙燒温度对于陶瓷色料的呈色有很大影响，多數的有色硅酸鹽只是在一定的温度以下是稳定的，超过了就要变色或分解。只有極少数的硅酸鹽在冷却后还保持原来的顏色。例如褐色的硅酸鐵热到 1200°C 以上就分解成氧化鐵和硅酸亞鐵。如果慢慢地冷却就發生逆反应，重新生成原来顏色的硅酸鐵。許多硅酸鹽在 $900^{\circ}-1000^{\circ}\text{C}$ 时顏色虽然很鮮艳，但温度再升高时，就变得晦暗了。例如硅酸銅加热到 1200°C 时呈深紅色，而在 1300°C 时就消失了这种顏色变成灰黃色。銅的鋁酸鹽在高温較为稳定。已經証实，硅酸銅在含有氧化鋁或硼酸时就从藍色变成綠色。

一般而論，氧化鋁能促进有色硅酸鹽的生成反应，使反应加速，并且在这些反应中时常成为主要的参与成分。必須注意，用有色硅酸鹽作成陶瓷色料，它在高温下的呈色作用时常是比呈现这种顏色的金屬氧化物好。

实用的陶瓷色料除着色剂外，一般还都含有熔剂和不同

的填充剂，借以加大其稳定性，提高色力。

所謂着色剂或顏料都是一种有色的細粉末狀物料，不溶于水和有机調和剂，但可以与他們很均匀地混合起来，制成有一定色彩的色漿。顏料的特点就是它的着色力，盖底力，对化学作用和对灼烧的稳定性，耐光性和吸油量等。

顏料的呈色是由于顏料的晶格对某些波長的光波具有选择性的吸收性能而产生的。因此，顏料所呈現的顏色好像就是被吸收的顏色的补色。

顏料中的發色基多半是硼、鈦、鋁、鐵、鈷、錳、銅、鎳、鉛、鋅等金屬的氧化物。

顏料按照来源可以分为天然顏料和人造顏料。天然顏料是用顏色鮮艳的矿砂、有色的粘土和其他天然矿石等用机械加工(研成粉末、水析等)制得的。人造的無机顏料是經過复杂的物理—化学过程而制得的。这种顏料細度較高，粒度在0.1—2微米左右。

顏料是制造陶瓷色料的主要原料。

按照使用的方式陶瓷色料可以分成釉上的(易熔的或弱火的)色料和釉下的(难熔的或强火的)色料。

陶瓷色料的用途是使陶瓷制品的表面美观，起一定的裝飾效果。

供瓷器和釉陶器着色用的釉上色料做成漿狀在燒成的制品表面上塗上一薄層。这層薄膜在窑爐內燒到720—850°C时就很牢固地結合在陶瓷坯的表面上。有一些顏料，例如珊瑚色，只要燒到550—600°C即可。

釉上色料塗到釉面上燒成后，具有美丽的光澤和鮮亮的色調，但是对机械和化学作用就不如釉下色料稳定了。

釉上色料的花色很丰富，可以作出各式各样的色調和色

彩。

釉下色料是塗在已燒或干透而未燒的制品上，然后再塗上釉一起燒成。

由于色料上面蓋了一層透明和光亮的陶瓷釉，這層色料就很堅牢的附着在制品上，色彩美麗而且很穩定。不過釉下色料的花色有限，因為只有很少的有色的金屬氧化物能承受高溫而不被分解。

在較低溫度（1100—1200°C）下燒成的釉陶器用的釉下色料的花色中沒有亮紅色，純藍色和許多其他色彩。在約1400°C下燒成的磁器用的釉下色料的花色則只有幾種顏料可用。釉下色料由於具有高度裝飾性和耐久性，對精細制品是極為珍貴的。因此，擴大這些着色劑的花色是細瓷工業的一項重要任務。

莫洛澤維奇（И. морозевич）曾經提供了許多有關尖晶石式化合物在硅酸鹽熔融物存在下生成條件的珍貴材料。奇爾文斯基（П. чирвинский）首先對有關尖晶石式化合物合成的許多資料進行過評論，圖漫洛夫（С. Г. Туманов）曾研究過天藍和淺紅色的尖晶石式化合物顏料，布得尼柯夫（П. Пудников）和別列日諾依（А. С. Бережной）曾研究過固相反應。由於他們對這些方面的研究，目前釉下色料的花色已大大地豐富起來了。

一、尖晶石式化合物的主要体系。

制造特别坚固的陶瓷色料时不用纯金属氧化物或这些氧化物和 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 等的混合物，而是使用各种尖晶石式化合物及其类似的化合物*，这些化合物由于结晶结构上的特征（原子排列很密），对高温的作用，特别是对化学药品的作用，有很高的稳定性。

在自然界中发现的尖晶石式化合物种类较少，有一些尖晶石式化合物则在自然界中根本没有发现过，因此，尖晶石式化合物的合成就成了许多研究工作的对象。

等轴晶系的 $\text{AO}\cdot\text{R}_2\text{O}_3$ 型化合物称为尖晶石式化合物。不过，由于种种原因，目前已经放弃了这种晶型上的限制，凡是属于这一种组成的化合物，不论属于这种晶系，都称为尖晶石式化合物。

在这些化合物中 Cu^+ 、 Be^+ 、 Mg^+ 、 Ca^+ 、 Sr^+ 、 Ba^+ 、 Zn^+ 、 Cd^+ 、 Pb^+ 、 Mn^+ 、 Fe^+ 、 Co^+ 、 Ni^+ 等两价阳离子最为重要。三价的阳离子一般是 Al^+ 、 Cr^+ 、 Mn^+ 、 Fe^+ 等，其他的三价阳离子如 Ga^+ 、 In^+ 、 La^+ 、 Ti^+ 、 V^+ 、 Sb^+ 等就很少遇到。

尖晶石式化合物的制造有好多种方法，其中最通用的方法是高温合成法（固相反应或在熔融物的存在下反应）。所有目前已知的尖晶石式化合物几乎都可以用这种方法制得。尖晶石式化合物的固相合成法有特别重大的意义，因为用这个方法可以比较容易地制成很纯的物质。

* 有关尖晶石式化合物的说明系根据 П. П. 布得尼柯夫和 А. С. 别列日諾夫所發表的著作：“固相反应”，工业建設出版社，莫斯科，1949，和“尖晶石式化合物的構成及与之相似的高温化合物”，“化学成就”，卷 XVII，5 期，1948，第 585—605 页。

作陶瓷色料用的尖晶石式化合物的形成有几种体系，現將最重要的叙述如下：

1. 氧化镁 (MgO) 系

镁尖晶石由于它性質上的特点，而且容易制造，在陶瓷色料中是極珍貴的，因此对它的研究也特別詳尽。

在自然界中已發現的镁尖晶石有下列几种： $MgAl_2O_4$ (尖晶石)，在 $FeCr_2O_4$ (鉻鐵矿⁴)中的固溶体 $MgCr_2O_4$ 和 $MgFe_2O_4$ (镁鐵矿)。所有这些镁尖晶石和許多其他镁尖晶石都可以用人工制得。

关于 $MgAl_2O_4$ (尖晶石)的合成方法与性質的研究最为詳尽。

尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 成等軸晶系結晶，硬度很大。融点为 $2135^{\circ}C$ ，化学性質很稳定，在高温时也能耐各种熔融物的侵蝕作用。尖晶石能和許多有色的尖晶石式化合物形成固熔体。所以，尖晶石是塗飾各種堅牢而美丽的陶瓷色料的底料。这些色料曾經 C. Г. 圖曼諾夫詳尽地加以研究。

在陶瓷色料和耐火材料的制造上 $MgO-Cr_2O_3$ 系統有很重要意義，所以对这个系統曾进行了充分的研究。別特是 A. C. 別列日諾依証明了 $MgCr_2O_4$ 在形成固相里的速度比 $MgAl_2O_4$ 形成的速度快得多，实际上 $MgCr_2O_4$ 在 $1350^{\circ}C$ 下灼燒兩小時即已形成，比 $MgAl_2O_4$ 的生成温度几乎低 $150^{\circ}C$ 。

2. 氧化鋅 (ZnO) 系

因为 ZnO 系便于实验，所以鋅尖晶石的固相生成反应曾研究得很詳尽。

鋁酸鋅 $ZnAl_2O_4$ (鋅尖晶石) 在自然界中也有，可是在

19世紀就已經用熔融方法人工制造出来了。目前这种化合物也已經用 ZnO 和 Al_2O_3 混合进行固相反应的方法制得了。

$ZnAl_2O_4$ 成等軸晶系結晶，其折光率为 1.805，熔点为 $1930^{\circ}C$ 。这种化合物能和其他着色力很强的尖晶石式化合物（鈷、鎳和其他系統的）形成固溶体，有很重要的意义。这些固溶体曾經 C. Г. 圖曼諾夫研究过，認為是优等的陶瓷色料，稳定性非常高。

从氧化物合成 $ZnCr_2O_4$ 曾經作过很多次研究，在 19世紀这种化合物是在矿化剂的存在下用 ZnO 和 Cr_2O_3 熔合制成，現在也已經能用固相反应法制造了。

$ZnCr_2O_4$ 在氯酸鉀的熔融物里在 $1000^{\circ}C$ 就能很順利的生成。这个化合物的結晶屬於等軸晶系。它的顏色是綠灰色，可以用作陶瓷色料。

鐵酸鋅 $ZnFe_2O_4$ 的結晶屬於等軸晶系，呈棕色。

鋅、鎳和鈷的鐵酸鹽可以用氫氧化物在水中煮沸而制成。但是鎂、銅或鉛的鐵酸鹽不能用这个方法来制取。C. Г. 圖曼諾夫制造这种化合物，也像制造其他鋅尖晶石（如 $ZnCO_3^{+++}O_4$ ）一样，是用固相反应的方法。

3. 氧化鈷 (CoO) 系

鋁酸鈷 $CoAl_2O_4$ 的制造可用固相反应法，也可用矿化剂共同熔融的方法。

$CoAl_2O_4$ 是一种最好的藍色陶瓷色料。这种化合物折光率很高（1.76 以上），它的熔点是 $1960^{\circ}C$ 。

鉻酸鈷 $CoCr_2O_4$ 也同鋁酸鹽一样，不只有一种制造方法。用固相反应在 $1000^{\circ}C$ 下灼燒兩小時就可發現有相当数量藍綠色的 $CoCr_2O_4$ 生成， $CoCr_2O_4$ 像 $CoAl_2O_4$ 一样成等軸晶系結

晶。这种化合物也是一种陶瓷色料。

鐵酸鈷 CoFe_2O_4 的制造可用固相反应法，也可用煮沸沉淀的氢氧化物方法。这种物质是等轴系的灰黑色结晶。 $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ 也是尖晶石式化合物。工业上生产这种化合物以供制备陶瓷色料之用。

鉻酸鈷 成份为 $2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ 或 Co_3TiO_4 (尖晶石)，呈绿色，作陶瓷色料用。

4. 氧化镍 (NiO) 系

鋁酸鎳 NiAl_2O_4 的制法可以在固相用氧化物烧结制成，也可以采用沉淀的氢氧化物加热的方法制成。

NiO 和 Al_2O_3 的混合物加热到 690°C 时开始呈灰色，然后 (在 730°C) 变成浅绿色。随着温度的提高，颜色就变的更暗。

NiAl_2O_4 是等轴晶系结晶。折光率为 1.875，熔点为 2020°C 。 NiAl_2O_4 不论和 NiO 或和 Al_2O_3 都能生成固溶体。

鎳酸鎳的主要制造方法是固相反应法。经 X 射线研究证实：在 $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 系统中只有 NiCr_2O_4 一种化合物。

鐵酸鎳 在自然界(陨石)中以铁镍矿 NiFe_2O_4 存在，但数量很稀少。这种化合物的合成用固相反应法，也可以用煮沸氢氧化物沉淀的方法，它是等轴晶系结晶，呈紫光红棕色。

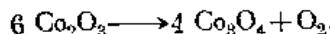
C. Г. 图曼諾夫曾用固相反应法制得尖晶石式化合物 NiCo_2O_4 。四氧化三镍 Ni_3O_4 是已经熟知的化合物，也属于尖晶石式化合物一类。镍的尖晶石式化合物可以作为陶瓷色料应用。

二、制造陶瓷色料的原料

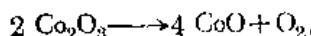
在陶瓷色料的制造上以鈷、鉻、鐵、錳、錫、銅、鎳、錫、鋅、鈦、鎳、金、鉑，和銀的氧化物及化合物等做主要原料。

1. 鈷的化合物

氧化鈷 (Co_2O_3 , 分子量 165.88) 是灰黑色的粉末, 可溶于酸; 比重 5.18; 在 $600-700^\circ\text{C}$ 轉化成 Co_3O_4 :



在 $1150-1200^\circ\text{C}$ 轉化成 CoO ,



氧气的放出有时是有害的, 因为它会造成气泡, 损坏釉的完整性。

氧化鈷是由 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 經輕微煅燒制成的。氧化鈷的工业品常含有很少量的其他金屬(鎳、錳、鐵)杂质。含有杂质的氧化鈷不能制造純淨的顏料, 因为杂质对呈色有不良影响。

氧化亞鈷 (CoO , 分子量 74.94) 是橄欖色的粉末, 比重为 6.47, 可溶于鹽酸和硝酸, 在煅燒时轉化成 Co_2O_3 和 Co_3O_4 。

四氧化三鈷 ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{Co}_3\text{O}_4$, 分子量 240.82) 是黑色粉末, 比重为 6.07。当温度超过 1200°C 时它就分解成为 CoO 。仅能溶于濃 H_2SO_4 , 在其他酸和王水中不能溶解。

硝酸鈷 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 分子量 291.05) 是紅棕色的結晶, 有吸湿性, 易溶于水。將氧化亞鈷、氢氧化亞鈷、硫化鈷或碳酸鈷溶于硝酸即可制得。

硫酸鈷 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 分子量 284.12) 是棕紅色的結晶, 易溶于水, 在自然界中成硫酸鈷矿存在。無水的 CoSO_4 是浅

紅色的。

碳酸鈷(CoCO_3 , 分子量 118.95)是紅色的結晶粉末, 加熱時不到熔點就分解, 不溶于水, 易溶于酸。

氯化鈷($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分子量 237.95)是紅色或紅紫色的結晶, 稍加熱即失去結晶水, 鹽的顏色變為天藍色。無水的 CoCl_2 是藍色的。能溶于水和濃酸。將氯化亞鈷溶于鹽酸即得氯化鈷。

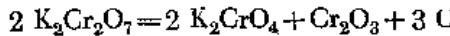
2. 鉻的化合物

氯化鉻(Cr_2O_3 , 分子量 152.02)是難熔的綠色結晶粉末; 比重 5.21; 不溶于酸和鹼; 對光、大氣的作用以及高溫和侵蝕性氣體(SO_2 , H_2S)都很穩定; 熔點為 1990°C。在自然界中以鉻鐵矿 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的形式存在。

製造氧化鉻的主要方法是用硫或碳和重鉻酸鉀混合起來燒熱到約 1300°C, 把重鉻酸鉀還原而成。在製造陶瓷色料時常常使用(CrO_3)在還原介質中于 1300°—1320°C 下煅燒鉻酐而製成的氧化鉻。

不含其他杂质的純氧化鉻呈綠色, 若與氧化錫、氧化鋅、氧化鈣、氧化鈷和其他物質化合可以得到各種不同顏色。

重鉻酸鉀($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 分子量 294.21)是黃紅色的結晶, 比重 2.69, 可溶于水, 在 398°C 熔化。溫度很高時分解



重鉻酸鉀是用自然界中發現最多的鉻礦, 即鉻鐵矿 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 氧化而製成。

鉻酸鉀(K_2CrO_4 , 分子量 194.2)是金黃色的小粒結晶, 熔點是 975°C, 易溶于水。

氫氧化鉻($\text{Cr(OH)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分子量是 139.7)是灰綠色的

無定形粉末，能溶于酸，但不能溶于水。

鉻酐(CrO_3 , 分子量 100.01)是深褐紅色的針狀的或稜柱形結晶，能溶于水，比重2.7。在 250°C 时分解成 O 和 Cr_2O_3 。它是一個極強的氧化劑。

鉻矾($\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 分子量 998.86)是深紫色的結晶，能溶于水；比重1.84。一般的制定方法是在重鉻酸鉀中加入足夠的硫酸后进行还原而成。

硝酸鉻($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分子量 400.18)是將近黑色的結晶，有吸湿性，易溶于水。

硫酸鉻($\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分子量 500.31)是綠色的粉末或深綠色的片狀結晶，能溶于水。

鉻鐵矿($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 或 FeCr_2O_4 , 分子量 223.87)是等軸晶系的矿石；常常含有鎂和鋁等杂质，呈黑褐色，比重 4.5—4.8。

氯化鉻($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分子量 266.48)是深綠色的細小結晶或結晶形粉末；能溶于水。

3. 鐵的化合物

氯化鐵(Fe_2O_3 , 分子量 159.70)是不溶于水的粉末，熔点为 1560°C；比重 5.24。可以制成淺紅到深灰的各种顏色。

氧化鐵在自然界中成各种形态的矿石存在，人工制造氧化鐵的方法，是將鐵鹽煅燒而成，通常是煅燒硫酸亞鐵而成。

硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分子量 278.03)純的是淺綠色的結晶，易溶于水。遇热时容易失去 6 个分子的結晶水，只有在 300°C 时，它才失去第 7 个分子的結晶水。

工業上硫酸亞鐵的制法是將鐵屑溶于 20—30 % 的硫酸中制成，也可以利用鐵材在搪瓷、鍍錫或鍍鋅前用硫酸“酸洗”