

琺琅工藝學

陈希誠 編著

•

上海科学技术出版社

珐琅工艺学

陈希誠 編著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书的内容是以日用珐琅为主,对于珐琅的物理化学性质以及制造过程中各工序的技术环节,和产品发生缺陷的原因与克服的方法,根据基础理论与实践经验,作扼要的阐述。工业珐琅与今后发展的方向,也作简要的介绍。

本书可供珐琅工业研究工作者、技术人员、有关干部及专业学校师生参考,亦可作为职业学校珐琅技术班的教材。

珐 琅 工 艺 学

陈 希 誠 編 著

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可证出 093 号

商务印书馆上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印张 10 22/32 插页 1 排版字数 282,000
1963 年 10 月第 1 版 1963 年 10 月第 1 次印刷 印数 1—1,300

統一书号 15119·1748 定价(十二) 1.50 元

序

直到目前,我国还没有一部比较全面的、结合我国实际情况的珐琅工艺书出版,这本书企图在这方面作尝试。

編者在搪瓷厂工作多年,其間曾陸續收集了国内外一些有关資料,但本书的内容主要是本人在工厂中的实际生产經驗与試驗研究結果,尽可能理論与实际兼顧,供从事于珐琅工业的研究工作者、技术員、工人以及搞这个专业的教师和学生参考。

本书取材以日用珐琅器皿为主,对产品的物理化学性质、生产过程包括重要的理論与技术都作了比較詳細的叙述,同时介紹了在生产上可以实际应用的許多数据,还明确指出了在生产过程中必須注意的一些关键問題,为提高产品质量与增加品种提供参考。

本书对于工业珐琅虽只扼要介紹我国几种产品的工艺过程,但从此可以明确我国某些特种珐琅的研究情况和今后珐琅工业的发展方向。

限于編者水平,本书在理論上闡述尚不够透彻和全面,而且錯誤还一定不少,欢迎讀者批評和指正。

本书的編写計劃能够完成,首先当感謝我厂党和行政的鼓励和支持。在編写过程中,受到各方面的敦促和协助,不断进行了修正和补充。脱稿后又承上海市輕工业局詳为审訂,在此深致謝意。

編者 1963 年 6 月

目 录

序

第一章 緒 論	1
第一节 珐琅概說	1
一、珐琅的定义	1
二、珐琅的特点	1
三、珐琅的种类	2
第二节 珐琅工业发展概况	2
一、国外珐琅工业发展过程	2
二、我国珐琅工业发展过程	3
第二章 珐琅的原料	6
第一节 基体剂	7
一、石英	7
二、长石	8
三、粘土	9
第二节 助熔剂	11
一、硼砂	11
二、碳酸鈉	12
三、硝酸鈉与硝酸鉀	18
四、螢石	14
五、冰晶石	14
六、碳酸鈣	15
七、碳酸鎂	16
八、碳酸鋇	17
九、鉛	17
十、氧化鋅	18
第三节 乳浊剂	19
一、氧化錫	19
二、錫	20
三、氧化鈦	21
四、氧化鋁	21
第四节 密着剂	22

一、氧化钴.....	22
二、氧化镍.....	23
三、其他密着剂.....	24
第五节 着色剂.....	24
第六节 电解质.....	25
第七节 悬浮剂.....	25
第八节 原料成分的分析.....	37
一、化学分析.....	37
二、仪器分析.....	38
第三章 珐琅的組成.....	39
第一节 底 粉.....	39
一、密着理論.....	40
二、底粉的基本要求.....	42
三、底粉組成的範圍.....	42
四、运用底粉的經驗.....	43
五、白底粉的来源与应用.....	49
第二节 罩 粉.....	57
一、罩粉乳油的理論.....	57
二、罩粉的基本要求.....	58
三、罩粉的組成.....	58
四、主要的罩粉.....	59
第三节 边 粉.....	75
一、边粉的組成.....	75
二、边粉的技术管理.....	76
第四节 有色珐琅.....	80
一、珐琅的着色与着色剂.....	80
二、基体珐琅的組成.....	83
三、有色珐琅的料方与制造方法.....	84
第五节 杂色粉的来源与处理方法.....	95
一、杂色粉的回收处理方法.....	96
二、各种杂色粉配加在珐琅料方中的比例.....	96
三、磨加.....	97
第四章 珐琅的制造.....	98
第一节 珐琅熔制工序和技术要点.....	98
一、原料的貯存.....	98

二、原料的粉碎	98
三、原料的篩分	99
四、配料与混和	100
五、原料的分层平鋪	101
六、原料的熔制	102
第二节 熔 窑	110
一、坩埚窑	110
二、回轉窑	112
三、池窑	115
第三节 琅浆研磨的技术要点	117
一、球磨机的种类	117
二、球磨机的运用	117
三、磨粉車間配备的条件与磨料添加物	120
四、琅浆的細度	122
五、研磨过程中的注意事项	124
六、安全操作問題	124
第四节 琅浆比重和稠度的測定与控制	125
一、琅浆比重的測定与控制	125
二、琅浆稠度的測定与控制	125
第五章 珐琅成分的計算与物理化学性质的測定	128
第一节 珐琅成分的計算	128
一、生料的組成	129
二、生料熔制后的成分	130
三、实验式	181
四、珐琅成分計算法	133
第二节 珐琅的物理、化学性质的測定	149
一、珐琅的机械性质	149
二、珐琅的热性质	157
三、珐琅的光学性质	160
四、珐琅的化学性质	163
第六章 鉄坯的造型	168
第一节 鉄坯的原料	168
一、鉄皮的軋制	168
二、日用珐琅器皿黑鉄皮的規格与要求	170
第二节 制造鉄坯前的准备工序	176
一、黑鉄皮鞣治的分类	177

二、铁坯的取料法	180
三、铁坯蘸冶的规格与造式	185
第三节 制造铁坯主要的设备与铁坯成型过程	189
一、切片	190
二、压坯	191
三、研光	207
四、剪卷	208
五、电焊的过程	209
第七章 搪瓷铁坯表面的处理	211
第一节 表面净化法	211
一、化学洗涤法	211
二、电解洗净法	215
三、铁坯烧油法	215
四、酸洗法	217
五、电解酸洗法	220
六、镍液被膜法	220
第二节 酸洗工艺	221
一、酸洗的设备	221
二、酸洗的操作技术	223
三、漂洗过程	225
四、中和过程	226
五、烘干过程	227
第八章 珐琅器皿的搪烧工艺	229
第一节 珐琅器皿的搪涂法	229
一、浸渍法	229
二、筛布法	230
三、喷雾法	230
四、高压电场放电式的喷雾法	232
五、补充搪涂法	233
六、珐琅器皿的装饰法	234
第二节 珐琅器皿的搪涂工艺	237
一、搪涂珐琅器皿前的准备工作	237
二、搪涂珐琅浆的技术条件	237
三、搪涂珐琅器皿的工艺	238
四、珐琅器皿滚边的工艺	239
五、珐琅器皿搪涂后的干燥工艺	240

第三节 珐琅器皿的燒成	241
一、珐琅器皿燒成的注意事項	241
二、珐琅器皿的燒成工艺	242
三、珐琅器皿的燒成設備	244
四、窑温的測定	254
第九章 工业珐琅	258
第一节 鑄鉄珐琅	259
一、鑄鉄珐琅的組成	259
二、鑄鉄珐琅产品的主要生产問題	270
第二节 鋁珐琅	273
一、鋁珐琅的优点	273
二、制造鋁珐琅的主要技术問題	273
第三节 耐酸珐琅	275
一、耐酸珐琅化学成分的范围	275
二、耐酸珐琅的制要点	276
三、耐酸器材质量的檢定	280
第四节 高温珐琅	280
一、高温珐琅的組成	282
二、制造高温珐琅的工艺要点	282
第五节 低温珐琅	284
一、低温珐琅的組成与性质	284
二、制造低温珐琅的工艺要点	285
三、低温珐琅存在的一些問題	286
第六节 发光珐琅	287
一、发光珐琅的組成	287
二、制造发光珐琅应注意的技术問題	288
三、制造发光珐琅的工艺要点	288
四、发光珐琅的用途	289
第七节 家庭及工厂用珐琅設備	289
一、电动珐琅洗衣机	289
二、冰箱与炉灶用的珐琅	290
三、热水鍋炉、蒸气鍋与水管的珐琅	291
第十章 珐琅产品的缺陷及其防止方法	292
一、气泡及其防止方法	292
二、边泡及其防止方法	294
三、冷爆及其防止方法	296

四、裂痕及其防止方法	298
五、“头发丝”及其防止方法	300
六、“白帽子”及其防止方法	301
七、“砂眼”及其防止方法	301
八、“蜘蛛网”及其防止方法	302
九、皴紋及其防止方法	302
十、口杯边粉剥落及其防止方法	303
十一、口杯“狗齿”及其防止方法	303
十二、口杯的裂紋及其防止方法	304
十三、口杯柄端的裂紋及其防止方法	304
十四、口杯柄掉落及其防止方法	305
十五、口杯柄端的圓斑及其防止方法	306
十六、拉裂及其防止方法	306
十七、“海波紋”及其防止方法	307
十八、“桔皮皴”及其防止方法	307
十九、底粉的麻点及其防止方法	307
二十、产品边“銳口”及其防止方法	308
二十一、缺边及其防止方法	308
二十二、面盆边紋或断边及其防止方法	309
二十三、焦边及其防止方法	310
二十四、黑点及其防止方法	310
二十五、“应腫”及其防止方法	311
二十六、彩花产品的白点及其防止方法	311
二十七、水泡及其防止方法	312
二十八、“水印”及其防止方法	312
二十九、花上的小泡及其防止方法	312
三十、花上裂紋及其防止方法	312
三十一、噴花模糊及其防止方法	313
三十二、异色粉点及其防止方法	313
参考資料	314
附 录	318
一、金属的物理性质比較表	318
二、各种計量制換算表	318
三、摄氏与华氏温度換算表	319
四、标准篩的規格	322
五、国际原子量表	323
索 引	325

第一章 緒 論

第一节 珐 琅 概 說

我国珐琅工业，已有四十多年的历史。解放以前，由于旧中国在官僚资本和帝国主义的重重摧残下，主要生产用机器与原料大部仰给于外国，品质规格没有标准，技术也很落后，生产无法发展。解放以后，在党和政府的正确领导和关怀下，珐琅工业不断向前发展，各种产品的质量均有提高，生产技术亦有改进，正在向世界先进技术水平进军。本书将就有关珐琅的理论和制造珐琅产品的整套技术分章介绍。

一、珐琅的定义 用于搪瓷器皿的珐琅是一种类似玻璃的无机氧化物，在 $900\sim 940^{\circ}\text{C}$ 温度下与铁皮熔合成为金属保护层，其组成主要为硼酸盐和硅酸盐。

依据硅酸盐物理化学的理论，珐琅是复杂的碱硼硅酸盐 (Alkaline-boro-silicate)。它的生成必须在高温下经过一系列物理与化学变化，如固态反应、石英转化、盐类的分解、个别组分的挥发以及各组分相互反应等；各种变化既复杂又迅速，是近代硅酸盐工业中比较复杂的技术问题。

亚伯氏曾研究近代珐琅的由来与珐琅工业的发展。他把夏定氏于 1799 年运用的陶瓷料方，加以改进，以煨烧燧石、红丹、硼砂、锡灰和硝石试制成一种珐琅。

狄梭氏认为：珐琅是一种熔融的物料或制成熔块，状似玻璃，其成分为无机物，且大部分为氧化物，可在金属片上烧成一层或多层的涂层。

二、珐琅的特点 以适当的珐琅搪烧于铁坯上，既具玻璃与金属的优点，且又没有玻璃易碎与金属生锈的缺点。珐琅制品除

不生銹、光滑、清潔、美觀外，還能耐摩擦、耐腐蝕、化學穩定性好、機械强度高，同時能經受一定的溫度。因而無論在日用或工業中都有廣泛的應用。

三、珐琅的種類 珐琅產品如以金屬坯來分類有下列數種：

- | | | | | |
|----------|---|-------------------------------------|---|---------------------------|
| 1. 鐵珐琅 | { | (1) 鋼板珐琅 | { | 薄鋼板珐琅——面盆、口杯、湯盆、飯碗、便器、痰盂等 |
| | | 厚鋼板珐琅——反應鍋、電爐灶、工業器材等 | | |
| | | (2) 鑄鐵珐琅——浴缸、火爐、廚房洗滌的設備等 | | |
| | | (3) 鋼合金珐琅——不銹鋼、鈦鋼、耐熱鋼等珐琅 | | |
| 2. 鋁珐琅 | | 建築材料——如牆壁的保护層、船舶分倉板、火車、飛機與公共汽車內部裝飾等 | | |
| 3. 貴金屬珐琅 | { | (1) 白金——勳章 | | |
| | | (2) 金——紀念品與首飾 | | |
| | | (3) 銀——紀念品與首飾 | | |
| | | (4) 銅——徽章、景泰藍 | | |

如果以珐琅的性能來分類，則有普通珐琅（日用器皿），耐酸珐琅（化學和食品工業用的器材），發光珐琅（船舶、公路標誌等），藝術珐琅（首飾、景泰藍等），高溫珐琅（火箭配件等）。

以上分類，隨着科學工業的進步，日新月異；因為要求不同，故類別亦隨之增加不已。

第二節 珐琅工業發展概況

一、國外珐琅工業發展過程 珐琅工藝的起源，迄今尚無定論，一般認為珐琅工藝自遠古就有了。但現代的珐琅工業可以說是從十八世紀開始的，德人馬查思德首先製成珐琅後才不斷發展，其發展過程可分下列幾個階段：

第一階段（1782~1849年），此時所制的珐琅，其組成比較簡單。畢力氏在1849年對於珐琅的結構所發表的論文，只提到三種原料，即礬砂、碳酸鈉和玻璃砂。

第二阶段(1849~1909年),珐琅工业起了較大的变化,引用了新的珐琅原料,例如长石、螢石、碳酸鋇、氧化鈣、碳酸鎂、天然冰晶石等。天然冰晶石是于1890年发现的,随后即被珐琅学者采用为原料。氧化鈦可为乳浊剂,也是在此时发现的。

第三阶段(1909~1923年),系珐琅化学的形成时期,此时各国学者对珐琅工业的研究甚为活跃。德人顾兰德的著作“鑄鉄与鋼片珐琅的制造技术与理論”就是在1909年出版的;其另一著作“珐琅原料的研究”于1914年出版。在此时期,日本亦开始研究珐琅,我国民族資本家也开始开办搪瓷厂,向东西各国学习先进技术。

第四阶段(1923~1935年),在此时期各国珐琅学者与制造厂家均在技术方面努力改进。自动电窑投入生产,其他設備亦逐渐改为自动化,同时注意研究产品的缺陷与克服的方法。“麻泡”与“冷爆”延續多年,其根本原因与克服方法,均在此时期完成了研究的任务。

第五阶段(1935年至現在),系珐琅工业发展的时期,由制造日用品珐琅器皿,发展至工业珐琅(其中包括交通用珐琅以及建筑用的鋁珐琅)。新产品很多,用途亦广,对国計民生貢獻甚大。因此各国紛紛設立珐琅研究所。丁思来氏研究、試驗的結果証实氧化鈦在罩粉中,不但增加耐酸性能,同时又是强有力的乳浊剂。考茨氏也公布氧化鋇可作为底粉密着剂,代替氧化鈷和氧化鎳。1957年珐琅学者发表五氧化二钒为鋁珐琅的乳浊剂。珐琅工业才成为輕工业中不可缺少的部門。

二、我国珐琅工业发展过程 我国珐琅工业始于何时,迄今亦无定論,有人认为在元朝时就有珐琅艺术品。当时(約在1254年左右)为皇室制造珍貴珐琅艺术品,如香炉、花瓶、酒杯、珠宝盒等,在国内尚有保存。在明朝时,由于宫廷官吏对珐琅艺术品的兴趣与艺人的創造,于是有迄今聞名于世的景泰藍出現。景泰是明朝景帝的年号,以皇帝的年号为名称,說明了这种珐琅艺术品有很高价值。目前国内保存的明代景泰藍如插花瓶,属于“有綫珐琅”

的类型，珐琅的质量和工艺技术都达到很高的水平。到了清朝，珐琅工艺品得到朝廷更大的重视，制造景泰蓝的技术又跨进一大步。乾隆曾指定三种金属为景泰蓝的坯：(1)以金为坯，以金丝为珐琅的嵌丝；(2)以银为坯，以银丝为珐琅的嵌丝；(3)以铜为坯，以铜丝为珐琅的嵌丝。在这个时期里，艺人们创制的很多优美的景泰蓝艺术品，都可以代表当时高度的技术水平。解放以来，景泰蓝艺术品由于党和政府的重视、艺人们的努力和集体的创造，有更突出的进步。制造技术的改进、品质与规格标准的提高，使景泰蓝艺术品得到国际的好评和欢迎。

制造景泰蓝艺术品的工艺操作方法是先将铜片制成完整的坯形，如花瓶、果盘、珠宝盒等，然后嵌丝，将铜丝在铜坯上焊上精巧的图案，经酸洗工序，把铜坯净化，再进行搪涂。所用的涂料是一种类似低温珐琅的琅浆，加些着色剂，着成各种颜色。整个铜坯表面填满后，先经烘干，然后烧成。一种产品大概要涂三次，烧三次，才能达到要求的规格。产品经烧成后，还要进行磨光，使成品的表面平整而有光彩。精制的景泰蓝还要用电镀法镀金。

另一方面，我国的日用珐琅工业在最近四十年来也成为新兴工业之一。当1916年第一家搪瓷厂在上海出现时，只能制造瓷牌、口杯、饭碗和极少量的30厘米面盆。当时制坯技术较简单，可说是手工制坯的时期。1925年开始制造34厘米面盆，切合大众的要求，受到消费者欢迎，因此促进了搪瓷厂大量生产大型的面盆。为着提高产质量，又采用了机制铁坯。1928年，开始制造曲线的坯形，同时采用收脛摇肿等新的制坯技术，因此生产了柿形痰盂、翻口面盆等新式的造型。

我国珐琅工业在创办初期，因不能自制珐琅，故向国外采购琅浆，后来才聘用日本工程人员在国内制造。当时珐琅的种类比较单纯，只有一般的底粉、锦罩粉、边粉与花粉等，没有特种高级珐琅，它的化学稳定性只达到一般水平。罩粉都不耐酸，也不能耐大气的侵蚀；至于密着、白度和光泽，也没有达到应有的水平。五四运动后，搪瓷厂才设立化验室，从事研究料方，1922年开始自行制造

珐琅,并运用各种着色剂,自制色粉或色素。由于我国珐琅工作者对珐琅的物理与化学性能进行了研究,使珐琅的化学稳定性、白度和光泽都有了初步的提高。

初期珐琅器皿都为素色,后来为了增加美观,才开始装饰花纹。首先运用堆花方法,以后采用印花方法。印花虽比堆花细致,但还不能满足优质的要求。1931年创用了更进步的喷花技术,此法是先照图样刻成花板,再在花板空格中喷上各种需要的色粉。喷花比堆花与印花更见完善,花样更见细致,花色更为鲜艳,并且耐用性也大大地提高。

解放后,日用品珐琅通过钻研、学习、试验和创造,制造技术有显著的进步,珐琅的质量也进一步提高,珐琅的白度与光泽达到国际先进的水平,密着力与耐酸性也超出一般的要求。新型的珐琅不断增加,例如彩色钛珐琅、超级钛白珐琅、打底珐琅、光釉珐琅、超级光釉珐琅等都是新增的珐琅种类。喷花色粉的色调与光泽也达到国际先进的水平。另外象自动酸洗、连续化制坯、自动窑等也标志了搪瓷厂技术的不断进步。我国珐琅工业已经成为现代轻工业的重要部门,在不断技术革新的条件下,珐琅产品的质量一定会不断地提高。

第二章 珐琅的原料

珐琅制造者必須了解原料的性质、来源、純度、顆粒組成和形状，以及原料的矿物組成与加工的情况等，才能識別原料的好坏，适应生产过程的要求，以防止珐琅及其制品产生缺陷。

珐琅原料范围頗广，包括天然原料如矿物、岩石、粘土以及人造化学原料或副产品。制造珐琅的原料，虽非純品，但成分需要相当均一，杂质愈少愈好，故在采用前必須明确原料的来源与成分。

珐琅原料的分类：

一、基体剂 是制琅粉主要的基本原料，如石英、长石、粘土等。

二、助熔剂 熔点較低，起助熔作用的原料，如硼砂、碳酸鈉、硝酸鈉、螢石、冰晶石、碳酸鈣、碳酸鎂、碳酸鋁、氧化鉛、紅丹、氧化鋅。

三、乳浊剂 使琅粉成为不透明体的原料，如氧化錫、氧化銻、銻酸鈉、氧化鈦、氧化鋯、氧化鉻等。

四、密着剂 使琅粉与鉄坯增加密着的原料，如氧化鈷、氧化鎳、氧化鉬、氧化銅等。

五、着色剂 使琅粉着成多种顏色的原料，如氧化銅、氧化鉄、氧化錳、氧化鉻、氧化鈷、氧化鎳等。

六、电解质 促进琅粉悬浮的物质，如硼砂、碳酸鈉、碳酸鎂、硫酸鎂等。

七、悬浮剂 使琅粉悬浮于水的原料，如粘土、阿拉伯树胶。

本章专論各种原料的来源、成分、性质及在珐琅中的用途。

第一节 基 体 剂

基体剂主要是石英、长石与粘土三种。

一、石英 石英的成分是二氧化硅(SiO_2)，它是一种硬而脆的矿石，纯净的无色晶体叫做水晶，由于其中所含杂质不同，有烟水晶、黄水晶、紫水晶等之别。石英中含有铁质，对珐琅的色调和光泽都有害处，故搪瓷厂宜选用含铁量较少的石英，以制造白色珐琅。 SiO_2 的晶格很坚固，硬度^①为7，比重为2.6~2.66，折射率为1.544~1.553，具有玻璃光泽。石英有很多变体：在573°C时， β -石英转化为 α -石英；约在870°C时， α -石英转变成鳞石英，其比重为2.28~2.33，体积也相应膨胀；至1470°C时又转变为方石英；1710°C时成石英熔融体。 SiO_2 在珐琅结构中可增强下面三种作用，即化学稳定性、热稳定性和坚韧性。因此，有的硬底粉与耐酸罩粉中，二氧化硅的含量约占50%以上。二氧化硅一般不是单独加入的，而是同时用与其他氧化物结合的长石和氟硅酸钠原料引入的。

一般搪瓷厂引入二氧化硅的原料有二种，即石英粉与硅砂，后者二氧化硅的含量低，而含铁量却比前者高。用石英粉制造白色珐琅，其耐酸性较强，粉质也较为洁白细腻。常用的石英粉与硅砂的成分列于表2-1。

表2-1 几种石英粉与硅砂的成分(%)

原料的来源	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	其 他
湖南石英粉	97.08	0.05	1.05	微量	0.82	
江苏石英粉	97.76	0.74	0.84	0.25	0.12	0.22
宿迁硅砂	89.52	7.15			0.20	未测

① 系摩氏硬度，下均同。