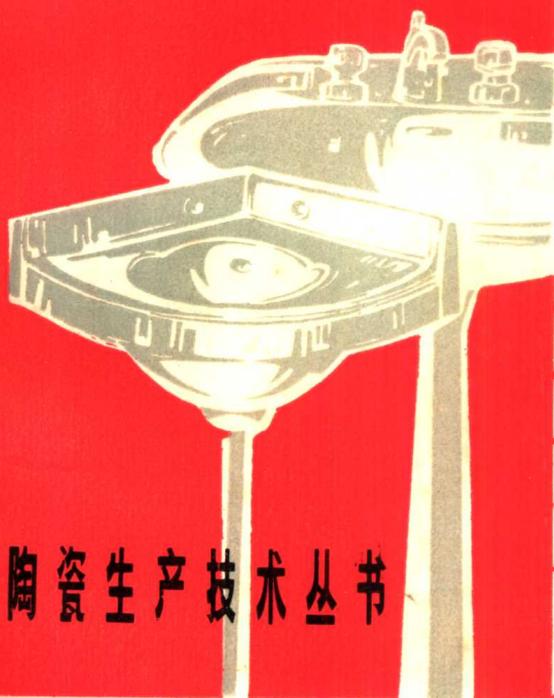


# 釉料

唐山建筑陶瓷厂



生陶瓷生产技术丛书

中国建筑工业出版社

卫生陶瓷生产技术丛书

# 釉料

唐山建筑陶瓷厂《卫生陶瓷生产技术丛书》编写组

中国建筑工业出版社

本书是卫生陶瓷生产技术丛书之一，系统地介绍了生产卫生陶瓷釉料的原料、性质、组成、制备和使用等。其中对陶瓷色料的制备、乳浊釉料、颜色釉料的研究和生产情况以及釉料计算、稀土元素在陶瓷生产中的应用作了比较详细的介绍，并且针对生产中容易发生的釉上缺陷提出了相应的解决措施。

本书经华南工学院（即原广东化工学院）无机系陶瓷教研组有关教师审查修改。

本书主要供陶瓷厂工人、管理干部、技术人员阅读，也可供本专业工人进行技术考核参考。

## 卫生陶瓷生产技术丛书

### 釉 料

唐山建筑陶瓷厂《卫生陶瓷生产技术丛书》编写组

\*

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（北京阜外南礼士路）

\*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：3<sup>5</sup>/<sub>16</sub> 字数：71千字

1981年4月第一版 1981年4月第一次印刷

印数：1—5,000册 定价：0.29元

统一书号：15040·4032

## 编 者 的 话

陶瓷生产在我国有悠久的历史。几千年来，我国劳动人民在陶瓷生产实践中积累了丰富的经验。

解放后，我国陶瓷工业有了很大的发展，用于建筑上的卫生陶瓷的生产也发展很快。我厂根据生产实践编写了这套《卫生陶瓷生产技术丛书》。这套丛书共分《原料及坯料的制备》、《成型》、《烧成》、《釉料》和《理化检验与生产控制》五个分册。这本《釉料》由周子彦执笔。

这套丛书从我厂的生产实际出发，除介绍卫生陶瓷生产的基本知识外，着重总结了工人师傅的实际操作经验。有它一定的局限性，未能把兄弟厂的先进经验都写进去。再加上我们缺乏写书的经验，水平有限，书里面可能会有不少缺点和错误，希望读者提出批评意见，以便改正。

唐山建筑陶瓷厂《卫生陶瓷生产技术丛书》编写组

1980年5月

# 目 录

一、概述 .....	1
二、釉用原料 .....	3
(一)天然原料 .....	3
(二)化工原料 .....	6
三、釉的性质、组成和计算 .....	11
(一)釉的成熟温度与化学组成 .....	11
(二)釉的工艺性质 .....	12
(三)釉料组成的表示方法 .....	24
(四)釉料计算 .....	25
四、色料 .....	40
(一)色料呈色的规律 .....	40
(二)色料颜色的变化 .....	44
(三)陶瓷色料组成中母体矿物与发色离子的呈色作用 .....	48
(四)特殊型色料 .....	49
(五)陶瓷色料的分类 .....	53
(六)色料的制备 .....	55
(七)几种常用的色料 .....	59
五、釉料的制备与施釉 .....	69
(一)透明釉 .....	69
(二)乳浊釉的乳浊机理和乳浊剂、外加剂 .....	69
(三)锡乳浊釉 .....	75
(四)锆英石乳浊釉 .....	77
(五)几种常用的颜色釉料 .....	79

(六) 釉料组成的确定.....	80
(七) 施釉.....	85
六、 施釉中容易出现的缺陷及解决办法 .....	90
(一) 缺釉.....	90
(二) 桔釉.....	91
(三) 釉缕.....	91
(四) 烟熏.....	92
(五) 釉薄.....	93
(六) 釉泡.....	93
(七) 釉面无光.....	95
(八) 釉面炸裂.....	96
(九) 釉层剥离.....	97
(十) 斑点.....	98
主要参考资料 .....	100

## 一、概 述

大部分的陶瓷制品都在坯体表面施上一层釉。釉是根据坯体的性能要求，利用陶瓷原料及化工原料制成，在高温作用下熔融覆盖在陶瓷表面上的玻璃质薄层，是一种复杂的硅酸盐混合物。一般说来釉就是玻璃，它具有玻璃所固有的一切性质。釉与玻璃相似的是：它们都在相当高的温度下熔融，没有一定的熔点，只有熔融范围，光学性质上都具有各向同性。但实际上釉和一般玻璃还是有区别的，玻璃组分均匀，而釉的组分是不均匀的。釉层除玻璃相外，还有许多微小的晶体和气泡，因此釉是不均质的玻璃体。

釉中的晶体可以分为两类。一类是配料中未熔的部分，如石英晶体；另一类是冷却时由熔融的釉料中所析出的晶体，这类晶体在乳釉釉和结晶釉中多见。

釉中的气泡存在于釉层中间或者在坯釉接触层中。气泡往往不一定是均匀分布的，而是集中在某一区域内。一般多分布在坯体表面或釉的下层。

坯釉中间层的产生，主要是陶瓷坯体和釉料的化学组成之间的差别所造成的。高温下坯釉相互作用，坯体中有一层被釉所溶解，在高温反应的影响下，坯釉中的氧化物彼此扩散，与坯体相接触处釉从坯体中富集了氧化硅和氧化铝，而坯体也从釉中吸收到碱金属和碱土金属氧化物，因此坯釉的接触带会产生中间套。

釉的作用还在于它能使制品不被外物沾污，不受大气侵

蚀，使制品不透水、不透气，并在一定程度上改善其热稳定性、化学稳定性、介电强度与机械硬度。色釉还有装饰的作用。但是釉料选配得不恰当，相反地会使制品的性能变坏。

釉有种种分类，表 1 是按照常用分类方法的釉分类。

**釉 的 分 类** **表 1**

分类方法	种 类
按化学组成	长石釉、铅釉、元铅釉、硼釉、铅硼釉、碱釉、石灰釉、食盐釉、土釉
按制备方法	生料釉、熔块釉
按熔融特点	难熔釉(1230°C以上)、易熔釉
按外表特征	透明釉、乳白釉、有色釉、无色釉、光亮釉、无光釉、结晶釉、砂金釉、碎纹釉、珠光釉
按坯体种类	瓷器釉、陶瓷釉、炻器釉

## 二、釉 用 原 料

制造陶瓷釉料的原料品种繁多，大体上可以分为天然原料和化工原料。

### (一) 天 然 原 料

1. 石英 天然矿物石英，主要成分是二氧化硅。最纯的石英是水晶，它是无色透明的。

石英是制造陶瓷颜料的重要原料，其纯度对色泽影响很大，较好的石英含氧化铁在0.1%以下，有时为了消除铁质的影响，把石英细粉用盐酸煮沸，再以清水漂洗后使用。在制造卫生陶瓷釉料时，将选好洗净的石英经高温（1280°C）煅烧后，除去含杂质部分和外皮，以提高其纯度。

我国有十分丰富的石英矿藏，其石英中 $\text{SiO}_2$ 含量在98~99%以上，是制造釉料的良好原料。

釉料中加入石英可以起到提高釉面耐磨性、硬度、白度、透明度，增加化学稳定性等作用。但是引入过多会提高釉的高温粘度，降低长石的助熔能力，提高釉料的成熟温度。在釉料中如果氧化铝含量较低，而二氧化硅含量过多，还会造成釉的析晶现象，通常也叫失透现象。反之，氧化硅含量太少，在熔融时釉液易从坯体上流下或被坯体所吸收。一般较好的釉，其碱金属和碱土金属氧化物与二氧化硅分子数比应为1:2至1:3之间。

2. 长石 钾、钠、钙的铝硅酸盐所组成的矿物，通称为

长石类矿物。按其组成中化学成分和结晶状态可分为钾长石、钠长石和钙长石及钾微斜长石。在制造釉料时尽量选用钾长石，因为钾长石在改善釉料弹性和热性能方面具有较好的性质。

长石在釉中可以提高釉面白度，加宽烧成范围，降低烧成温度，但是长石膨胀系数大，热稳定性差，引入过多，容易使制品发生风惊，特别是钠含量较高的釉料更为明显。在釉料当中，钾长石比钠长石的光泽度好，而钠长石比钾长石助熔性强，因此使用钠长石制得的釉料具有较大的流动性。

**3. 高岭土** 釉料中的氧化铝除去由长石引入之外，主要依靠高岭土引入。高岭土能改善釉层性能，提高抗化学侵蚀的能力，提高弹性，降低膨胀系数。光泽较好的釉，其  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  应控制在  $1/6\sim 1/10$  左右。用高岭土引入氧化铝还可以提高釉浆的悬浮性，提高釉对于坯的附着力。但高岭土引入不宜太多，以防干燥收缩太大而引起釉面开裂。根据配方设计要求，如需要在釉料配方中补充大量的高岭土时，可以使用一部分煅烧高岭土，以克服上述的毛病。

高岭土化学公式为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，即含氧化铝 39.5%，二氧化硅 46.4%，结晶水 13.9%。如果克分子比例有变化，就说明这种高岭土含有较多的杂质，多为金属氧化物和其它矿物，如石英、长石、水云母等。其中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  为高岭土中经常含有的染色氧化物。

**4. 石灰石、方解石、白垩** 石灰石、方解石和白垩主要的化学成分为碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ )。其理论成分为  $\text{CaO} 56\%$ ， $\text{CO}_2 44\%$ 。这些原料在我国蕴藏量很大、分布也很广。自然界的石灰石常含有少量碳酸镁，还含有微量  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  及硫酸盐等杂质。方解石呈透明的结晶体，其纯度比石灰石更高，所以用来制造纯的化学试剂(氧化钙)。有时也用工业沉淀碳酸钙来制造色剂。

在釉料中引用石灰石(或方解石、白垩)，可以增加坯釉结合力，使釉料性能稳定，同时在高温时能降低釉料粘度，提高釉的流动性和釉面光泽度。但也能增强铁的着色能力，不论是在氧化气氛或者还原气氛，均使釉面的白度降低。釉料在高温粘度发生急剧变化时，容易引起烟熏或发黄等现象。

**5. 白云石** 它是碳酸钙和碳酸镁的混合物，也称镁质石灰石。它的化学式以  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  表示。如果以上述化学式计算，白云石中含  $\text{MgO}21.9\%$ ， $\text{CaO}30.4\%$ ， $\text{CO}_247.7\%$ 。但白云石实际上含其他氧化物。目前使用的唐山巍山白云石，其化学成分如下：

氧化硅	氧化铝	氧化铁	氧化钙	氧化镁	灼减
2.50	0.20	0.40	32.00	19.40	45.50

在釉料中用白云石代替部分石灰石，可以扩大釉的烧成范围。

**6. 滑石** 滑石是含水镁硅酸盐矿物。其化学公式为  $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ，理论成分为  $\text{MgO}31.82\%$ ， $\text{SiO}_263.44\%$ ， $\text{H}_2\text{O}4.74\%$ 。一般为层状结构的粗鳞片状，也有为粒状的块滑石，颜色为青灰色、白色或粉红色。这些滑石共同的特点是易于切割和富有滑腻感。

釉料中加入滑石，可以调整釉的膨胀系数，提高釉的弹性，促使中间层的生成，显著地改善制品的热稳定性。以滑石形态引入的  $\text{MgO}$  助长乳化作用，在锆英石乳浊釉中更为明显。引入滑石可以使白度增高，而以白云石形态引入的

MgO则不产生乳油作用。同时滑石还可以改善釉浆的悬浮性能，增宽烧成范围，对于烧成气氛不敏感，使制品不容易发生烟熏和发黄。在配料中常用煅烧滑石(1250~1550°C)，以破坏它的鳞片状结构，改进釉料的工艺性能。

釉料中的MgO，当以滑石的形式引入时，其量虽达到相当高，釉面也不容易发生卷缩现象，而以菱镁矿的形式引入时，当MgO仅达到3%，就因表面张力大而引起急剧卷缩。

**7. 锆英石** 我国有很丰富的锆英石资源，广东、广西、山东等省均有大量的生产。锆英石分子式为 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ，其外观呈浅褐色，是一种价廉的乳油剂。由于硅酸锆对火焰气氛有较大的抵抗力，因此在烧成过程中不象氧化锡釉那样易使制品烟熏，或由于氧化锡原子价的变化而造成产品的烧失现象。

锆英石在使用前必须经过球磨机磨细50~100小时，或更长的时间。

在釉料中引入锆英石后，可减少釉面针孔，同时产生乳油作用提高白度。据有关资料报导，7%的锆英石可以提高白度8度。实践证明，引入含杂质较少的锆英石对于提高产品白度比较有利。在低温釉料中将锆英石做成熔块，效果较好。

## (二) 化 工 原 料

**1. 氧化锌** 氧化锌外观呈白色或微黄色的粉末，分子式为 $ZnO$ 。氧化锌加热时变成铁褐色，冷却时又恢复原有的颜色。工业氧化锌的纯度在98.5%以上。在乳油釉料中氧化锌和氧化锡或锆英石共同使用可以显著地增强釉面乳油能力，提高白度，增强热稳定性和光泽度。氧化锌能降低烧成温

度，是一种较好的助熔剂。但是用量过多在干燥过程中易产生脱釉，烧成时容易析晶，使釉面无光。氧化锌在使用前要经过1250~1280°C的高温煅烧，经过高温煅烧的氧化锌可以改善釉浆性能，使制品釉面光滑。

**2. 氧化锡** 氧化锡的分子式为 $\text{SnO}_2$ ，它是一种良好的乳浊剂，目前已被广泛地应用。由它作乳浊剂的产品乳浊能力好，白度高，工艺加工方便。它的缺点是对火焰气氛抵抗能力差，在相同的工艺条件下，与锆英石釉相比，容易造成产品的烟熏和局部的烧失现象。价格比锆英石昂贵。

氧化锡的纯度应在98.5%以上。使用前要根据产品情况进行除铁或煅烧。在加工过程中必须保持清洁干净。

氧化锡本身的细度对乳浊效果关系极大。有许多国家认为，控制细度是节约氧化锡的有效措施。当直径在5~10微米之间的颗粒在80%以上时，呈现比较好的乳浊效果。在工厂中常常用球磨机磨细100~200小时，以达到要求。

**3. 氧化铈** 氧化铈是淡黄色粉末，分子式为 $\text{CeO}_2$ ，比重7.132（23°C），熔点约2600°C，不溶于稀酸和水，溶于硫酸、硝酸，溶于盐酸放出氯气。

铈的化合物在1380~1410°C（SK13~14）的温度下显黄色乃至褐色，与钨共存时呈青绿色。在980°C（SK06a）时氧化铈有乳浊性，ZnO与CaO含量多时更为显著。根据我厂实践，氧化铈用在釉面砖上效果比锆英石还好，但要制成熔块。

在熔块釉中，氧化铈和氧化锆共同使用，可增强乳浊作用，同时有防止制品产生“发裂”的功用。

为了计算和设计釉料方便，在表2中列出了釉用主要原料的分子式（或化学式），分子量（或公式量）、熔点、真比重等数据。

陶瓷釉主要原料

表 2

名 称	化 学 分 子 式 (或化学公式)	分 子 量 (或公式量)	熔 点 (°C)	真比重
氯化铝	$AlCl_3$	133.5	192.6	2.41
氢氧化铝	$Al(OH)_3$	78.12	不定	2.42
磷酸铝	$AlPO_4$	122.1	—	2.59
冰晶石	$6NaF \cdot Al_2F_6$	420.0	—	2.90
煅烧高岭土	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	222.8	约1800	3.02
高岭土	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	258.09	约1800	2.40
钠长石	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	526.0	约1180	2.50
钾长石	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	556.51	约1200	2.50
钙长石	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	278.9	约1200	2.50
明 矾	$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	949.1	85	1.75
氧化铝	$Al_2O_3$	101.94	2050	3.8
重铬酸铵	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	252.1	不定	—
三氧化锑	$Sb_2O_3$	288.4	656	5.22
五氧化锑	$Sb_2O_5$	320.4	不定	3.78
氯化钡	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244.3	960	4.5
碳酸钡	$BaCO_3$	197.4	795	3.2
硫酸钡	$BaSO_4$	233.5	1588	4.3
碳酸铅	$PbCO_3$	262.7	490	6.43
碱式碳酸铅	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	775.6	不定	—
铬酸铅	$PbCrO_4$	323.2	844	6.12
氧化铅	$PbO$	223.2	350	9.25
铅 丹	$Pb_3O_4$	685.6	不定	9.07
硫化铅	$PbS$	239.0	不定	8.7
硼 酸	$B(OH)_3$	61.84	185	1.46
硼酸酐	$B_2O_3$	69.64	185	—
结晶硼砂	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	382.2	741	1.72
脱水硼砂	$Na_2B_4O_7$	202.0	741	—
方硼石	$8B_2O_3 \cdot 6MgO \cdot MgCl_2$	897.2	850	1.7
二氧化铈	$CeO_2$	172.3	2600	6.7

续表

名 称	化 学 分 子 式 (或化学公式)	分 子 量 (或公式量)	熔 点 (°C)	真比重
氧化铈	$\text{Ce}_2\text{O}_3$	328.6	2600	7.0
氧化铬	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	152.2	2275	5.21
氧化铁	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	160.0	1565	5.12
氧化亚铁	$\text{FeO}$	71.8	1420	3.10
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.2	400	2.7
碳酸钾	$\text{K}_2\text{CO}_3$	138.2	878	2.30
铬酸钾	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	194.2	980	2.72
硝酸钾	$\text{KNO}_3$	101.1	339	2.1
高锰酸钾	$\text{KMnO}_4$	158.0	不定	2.7
硫酸钾	$\text{K}_2\text{SO}_4$	174.4	1078	2.66
碳酸钙	$\text{CaCO}_3$	100.1	不定	2.7
萤石	$\text{CaF}_2$	78.1	1350	3.18
石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172.2	不定	2.3
磷酸钙	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310.0	1550	2.5
碳酸钴	$\text{CoCO}_3$	119.0	不定	4.9
氯化钴	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	238.0	不定	1.8
硫酸钴	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	281.2	不定	1.9
硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	201.0	不定	1.83
氧化钴	$\text{Co}_2\text{O}_3$	165.9	1810	5.18
磷酸钴	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	511.0	—	4.2
氧化铜	$\text{CuO}$	79.6	1150	6.4
硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.7	不定	2.27
碳酸锂	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	73.9	700	2.11
镁	$\text{Mg}$	24.4	650	1.74
氯化镁	$\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	203.3	不定	1.56
碳酸镁	$\text{MgCO}_3$	84.3	不定	3.04
氧化镁	$\text{MgO}$	40.3	72000	3.22
碳酸锰	$\text{MnCO}_3$	114.9	不定	2.98
二氧化锰	$\text{MnO}_2$	87.0	—	5.02

续表

名 称	化 学 分 子 式 (或化学公式)	分 子 量 (或公式量)	熔 点 (°C)	真比重
硫 酸 锰	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	223.0	不定	—
钼 酸	$H_2MoO_4 \cdot H_2O$	180.0	不定	3.12
碳 酸 钠	$Na_2CO_3$	106.0	849	2.47
结晶碳酸钠	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	286.0	不定	1.5
碳酸氢钠	$NaHCO_3$	84.01	不定	2.21
硝 酸 钠	$NaNO_3$	85.0	310	2.16
磷 酸 钠	$Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$	344.2	—	2.16
硫 酸 钠	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	322.0	不定	2.20
无水硫酸钠	$Na_2SO_4$	142.07	881	2.67
硅 酸 钠	$Na_2O \cdot nSiO_2$	272.20	1000	—
硅氟酸钠	$Na_2SiF_6$	188.3	—	2.68
氧化镍	$NiO$	74.7	1990	6.7
硫 酸 镍	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280.9	不定	1.98
碳化硅	$SiC$	40.3	>2000	3.12
二氧化硅	$SiO_2$	60.06	1670	2.2
碳酸铯	$SrCO_3$	147.6	1500	3.9
二氧化钛	$TiO_2$	80.1	1560	3.8
氯化铋	$BiCl_3$	315.4	233	4.56
硝酸铋	$Bi(NO_3)_3$	485.0	不定	2.86
氧化铋	$Bi_2O_3$	466.4	820	8.5
钨 酸	$H_2WO_4$	250.0	不定	—
碳酸锌	$ZnCO_3$	125.4	不定	4.4
氧化锌	$ZnO$	81.4	—	—
氧化锡	$SnO_2$	150.7	1127	6.95
硅 酸 锆	$ZrSiO_4$	183.0	>2500	5.7
氧化锆	$ZrO_2$	122.6	>2500	5.75
氧化镨	$Pr_6O_{11}$	102.44	—	—
氧化镧	$La_2O_3$	325.8	2315	6.51
五氧化二钒	$V_2O_5$	181.9	1970	3.36

### 三、釉的性质、组成和计算

选择适合于陶瓷坯体的釉应满足下列的要求：

1.除了要得到特殊的无光釉或结晶釉之外，它应该具有均匀、光滑、有玻璃光泽的表面；

2.釉层与陶瓷坯体应该牢固地结合（特殊的工艺品如碎纹釉除外），无开裂或剥离等其他缺陷，除此之外，釉还应该满足使用条件对它所提出的其他要求，例如化学稳定性，热稳定性等等。

釉的一切性质都和它的化学组成有着密切关系，所以本章着重介绍釉的性质、组成和计算方法。

#### （一）釉的成熟温度与化学组成

釉料在高温煅烧时发生一系列的物理化学变化：游离水分排出，粘土原料脱水，水化物和碳酸盐等分解，釉料部分熔融以致完全玻化，与坯体接触的界面发生反应后形成坯釉中间层等等。

1.釉的成熟温度 从其组成来说，釉没有一定的熔点。釉的成熟温度可被理解为釉料在该温度下熔融并均匀分布于坯体表面，冷却后呈现有光泽的玻璃层。严格地说，釉的成熟温度是一个温度范围。这个温度范围主要决定于釉料的组成。

#### 2.釉的成熟温度与化学组成的关系

（1）低温釉：成熟温度为 $890\sim 1145^{\circ}\text{C}$ ，相当测温三角锥 SK010 $\sim$ 3a。此类釉用于美术瓷与陶器。