

陶瓷坯釉结合

〔日〕稻田博 著

姚治才 译

陈世兴 校

轻工业出版社

目 录

- | | |
|---------------------------|---------|
| 一、坯釉结合综论..... | (1) |
| 二、釉裂与釉应力的关系..... | (29) |
| 三、坯体膨胀系数及石英含量与抗裂性的关系..... | (51) |
| 四、釉应力随温度的变化..... | (68) |
| 五、釉变质和釉层厚度对釉应力的影响..... | (89) |
| 六、用釉应力测定法评价半瓷的抗后期釉裂性..... | (107) |
| 七、重烧消除釉裂的机理..... | (116) |
| 八、素烧条件与抗裂性..... | (128) |
| 九、坯体组成与抗裂性..... | (145) |
| 十、坯中硅石英粒度与抗裂性..... | (167) |
| 十一、坯中石英的择优取向..... | (179) |
| 十二、硬质瓷的抗裂性..... | (189) |

一、坯釉结合综论

1. 结论

在陶器中，往往可以看到釉裂和剥裂等釉与坯体不相适应而引起的缺陷。在日本餐具和工艺品中，对釉裂的要求不严，相反，有时利用釉裂达到装饰效果。在西洋餐具和卫生瓷中是绝对不允许有釉裂存在的。

一般认为，这种釉裂和剥裂是釉和坯体从高温冷却到常温时，两者的收缩率不同而引起的。换言之，是由两者的热膨胀系数不同所产生的应力造成的。

其实并非那样简单，仅根据测定的釉和坯体的热膨胀系数并不能准确预测是否产生釉裂和剥裂。这是因为，一般来说，陶瓷器的烧成需要十至几十个小时，必须考虑在此期间釉向坯体中的渗入，釉的变质、中间层的生成等；另外，釉和坯体都是由玻璃和各种矿物组成的混合体，它们是不均匀和未达到平衡状态的体系，所以，它们的膨胀系数随其组成和颗粒大小以及烧成条件的微小变化而有所不同，没有固定的值。比玻璃中封入金属的情况远为复杂，因为测定玻璃中封入金属的两者的热膨胀系数是在几秒钟之内进行的，而且测定精度都比较高，所以，可以假设两者都具有某一固定的膨胀系数。

关于釉和坯体适应性的评价方法，很早以来已有许多报导，在许多著作中亦有所记载。^[1-7]本文就各评价方法的特点和适用范围进行论述，进而重新认识釉应力产生的机

理。其次还论述釉和坯体的反应以及这种反应用于坯、釉适应性的影响，制造条件对坯、釉适应性的影响及其研究方法和后期釉裂。

关于根据釉和坯体热膨胀系数来判断其适应性的理论，许多权威性著作^[5-8]已作了介绍，一般最为熟知的论述要点是：

“釉从高温熔融状态冷却固化，使釉和坯体之间产生应力。如果釉的收缩比坯体大（釉的膨胀系数比坯体的膨胀系数大时），则在室温时釉的尺寸变小而承受张应力，釉层断开，成为釉裂。反之，则发生剥裂。因为，釉承受压应力比承受张应力的能力强得多，所以，要使釉承受适当的压应力，即釉的膨胀系数比坯体的膨胀系数小一些为宜。”

这里所说的釉的“膨胀系数”，当然应该是粘附在坯体上的薄层釉的膨胀系数，但多数情况使用的是用膨胀仪测定的釉膨胀系数^{[17][60]}。另外，关于釉开始固化、产生应力的起始温度，H·萨曼格 (H·Salmang)^[6]·C·W·帕米利 (C·W·Parmelee)^[7]·W·D·金里 (W·D·Kingery)^[8]等人的著作和最近的报导^[10]，都认为是釉的转化温度。

我们通常说釉的“膨胀系数”时，是将用釉的熔块制备的试样放置在热膨胀仪中测定，以所得出的膨胀曲线的直线部分的斜率表示的。如此所得数据，往往也有不能确切说明釉、坯适应性的实例。例如，在白云石陶器中，釉的“膨胀系数”虽比坯体的膨胀系数小若干，但有釉裂，比坯体膨胀系数小 1.0×10^{-6} 以上时，才能开始阻止釉裂^[40]。相反，对于玻化瓷，尽管釉的“膨胀系数”，比坯体的膨胀系数大若干，釉层承受张应力，也有不产生釉裂的事例^[40]。为

防止釉裂，如将坯体的膨胀系数增加 1.0×10^{-6} ，则能有效地使釉的压应力增加数百 kg/cm^2 ；保持坯体膨胀系数不变，即使施以“膨胀系数”小 1.0×10^{-6} 的釉，其效果只能达到上述效果的 $1/3$ 左右，对防止釉裂作用不大^[42]。

如此说来，坯、釉适应性，并不是仅仅比较所测定的坯和釉的“膨胀系数”大小就能够直接评价的简单事情。

将这些问题归纳起来，或许可以得到能够合理说明它们的普遍的理论体系。关于这一点，在本文的第3～5节将详细论述。

2. 釉、坯适应性评价方法的重新认识

要切实防止釉裂或剥裂，定量评价釉、坯适应性的确切测定方法是必须的，很早以来就提出了许多方法。这些方法的测定装置、试样的制备方法、测定方法的细节，已记载于许多书籍^{[1][2][5][7]}、便览^[4]或论文中^{[1][3][6]}，不再抄录，本文只论述这些方法的妥当性、适用范围的实用性。

2.1 测定单面施釉试片弯曲的方法

该方法是利用膨胀系数不同的两层，由于加热冷却，张开闭合时发生双金属片原理的弯曲现象的测定方法。有关施釉制品弯曲的理论公式，在J·W·梅勒(Mellor)^[8]、近藤和河岛^[12]、A·N·史密斯(Smith)^[21]等人的论文中都有介绍，如果釉的收缩大，则釉受张应力，施釉面为凹面，反之则为凸面。

实验方法大致分为：(1)斯蒂格(Stegr)^[18-16]和布莱克利(Blakely)法。这是连续测定并记录单面施釉烧成试片再加热和冷却过程中釉面弯曲的方法。(2)施雷特(Schurecht)一玻尔(Pole)环状试验法^[18]。这是测定

单面施釉试片烧成后在室温时的变形的方法^{[10][11][12]}。这类方法中还有测定平板的曲率等变形的方法。但是，釉渗透并被坯体吸收^[28]，使坯体变质，从而引起坯体本身弯曲。^[28]这时所存在的问题是：不能分别知道由釉或坯各自引起的变形。在釉和坯的多数组合中，釉面变形凸起，按上述理论，釉层应该承受压应力，但是从经验中知道，有的试片也有釉裂^[28]；上述第二种方法，在某一限定组合内进行比较，或许可能利用，但要评价较大范围内釉、坯组合的适应性，需予以注意。

在这种意义上，第一类方法中的斯蒂格法问题较少。在联邦德国，很早以来就采用这一方法做了大量研究，报导了^[22--26]坯和釉粒度、烧成温度、组成、釉层厚度等对坯、釉适应性的影响以及在生产管理上应用的实例^{[24][27]}。但是，试片上的釉层变厚时，用斯蒂格法测定所得的弯曲就大^[25]，表面上釉的压应力变大，这是因为厚釉层使试片变形的能力增大的缘故。不能直接评价和论证釉层厚度对坯、釉适应性的影响，乃是这一方法的缺点。

作为斯蒂格法的应用，在一定温度的炉中长时间通入水蒸气，能够记录到试片由吸湿膨胀引起的弯曲^[88]。另外，应用斯蒂格法也可以知道由高压釜造成的吸湿膨胀趋势^[99]
^[100]。

可是，用斯蒂格法不能直接测定具有吸湿膨胀的制品在吸湿状态下具有什么样的釉应力。另外，必须另行制备特定形状的试样，而不能用制品本身，充其量一天只能测定一次。这些都是该方法的缺点。

2.2 将加热试片进行急冷的方法

将加热的施釉制品投入室温的水中急冷，在某一时刻坯

体处于加热温度 T_H ，釉处于水温（20℃），所以，釉层受张应力作用，在某一温差以上急冷就产生釉裂。施釉制品的釉层压应力越大，能耐急冷温差也越大，而釉应力为零或受张应力的制品，在较小的急冷温差下，釉面就出现裂纹^[30]。

H·哈科特（Harkort）^[30]的研究认为，以水为冷却液，其吸湿膨胀的影响为相加关系。他还研究了在甘油和水银中的急冷，根据在水中的急冷试验，推导出计算室温时的釉应力公式。W·克斯坦（kerston）^[31]认为，用甘油做冷却液能够排除吸湿膨胀的影响。不过，目前市售的半瓷餐具的质量水平，由常温下煮沸引起的吸湿膨胀极小^[32]，对急冷试验法得到的结果的影响就无需担心了。

发现硬质瓷器有随坯体膨胀系数增大，釉的压应力增加，耐加热急冷温差也越大这一简单的相互关系^[33]。所以，多数情况下，用加热急冷法可以有效地用于坯、釉适应性的评价研究和工艺管理。

不过，室温到200℃的膨胀系数很大的坯体，例如，骨灰瓷（ $8.0 \sim 9.0 \times 10^{-6}$ ）和含有大量方石英的玻化瓷等，釉受的压应力很大，虽然完全不必担心会出现釉裂，但是，在加热急冷试验中，有时会出现较低的冷热温差值。这是由坯体本身的破损引起的。因而，以陶瓷制品整体为试验对象时，对加热急冷试验结果低的制品必须予以注意，但不能断定都有发生釉裂的可能。

本方法与斯蒂格法不同，可以获得釉层厚度、制品尺寸和形状等制品本身的特值性，是极为实用的方法。

膨胀系数很小的耐热瓷器和耐热陶器，一般会使釉中析出晶体，达到与坯体相适应^[34]。在这种情况下，用后面将

要叙述的釉应力光学测定法是不行的，多数情况下，单面施釉试片的弯曲与坯体本身的弯曲重叠，用这一方法测定的效果也是不好的。一般，加热急冷法，可以说是一种评价坯、釉适应性的普通试验法，在电子炉和高速煤气炉普及的今天，本方法作为评价耐热震稳定性的方法而具有重要意义。

2.3 高压釜法

本方法是将具有吸水性的半瓷器和陶瓷器等的施釉试片，在高压釜中暴露于高温高压饱和水蒸气中，使坯体迅速发生吸湿膨胀，用产生釉裂与否来评价制品抗后期釉裂能力的方法。本试验方法，作为评价不发生吸湿膨胀的高温瓷和骨灰瓷等抗釉裂能力的方法，意义不大，所以，必须注意。

关于本方法的妥当性、适用范围和改进建议，将在本文第6节详细论述。

2.4 比较釉和坯体热膨胀曲线的方法

因为釉熔融粘附在坯体之后，即使冷却到室温也没有异常变化，仍然粘附着，所以两者的膨胀系数影响最大，这是无需论证的。因而，比较两者膨胀系数的测定值是极为自然的想法。例如，鲍林 (Bullin) 和格林 (Green)^[50] 认为，釉的固化温度即为其最低退火温度，在此温度，坯体与釉的膨胀曲线重叠，根据常温下两者的尺寸差，便能够断定釉承受的应力。

H·梅茨尔^[51] (Metzel) 和F·阿兹尼尔 (Alz-ner)^[52]指出，比较釉和坯体膨胀曲线所得结果与斯蒂格法所得结果大致吻合。H·哈科特^[53]用等级图表表示各个温度范围的平均膨胀系数，并以此研究了粉碎、烧成温度等的影响。

F·扎波 (Zapp) 探讨了由烧成温度的变化而引起各种瓷器坯体和釉的膨胀曲线的变化情况。A·O·克内克特 (Knecht)^[71]研究了根据组成计算釉的膨胀系数的方法。

比较分别独立求得的各种釉和坯体的膨胀系数值的方法，在本文第四和第五节讨论，但釉应力发生的起始温度、釉与坯体反应所引起的变质等，是内在的本质问题，所以仅限于作参考数据。

2.5 根据双折射原理测定釉应力的光学方法

如果釉裂和剥裂的产生是釉和坯体热膨胀不同而引起的应力造成的，那末，如果能够直接测定釉层中的应力，可说是最理想的方法，与测定单面施釉制品弯曲、加热急冷试验法、比较釉和坯体膨胀系数大小等间接方法相比，能够最简明地评价釉和坯体的适应性。

如果光学各向同性玻璃受到应变作用，则呈现双折射，其大小，与所受应力的大小成比例。根据这一原理，了解玻璃中变形的方法，被广泛应用于玻璃工业。将这种方法应用于测定陶瓷器釉应力的，最早是在1925年，A·V·亨利 (Henry)^[34]提出的测定釉双折射的方法。

设釉层出现的双折射延迟距离为R (nm)，光程长，即试片厚度为d (cm)，则釉应力S (kg/cm²) 可用下式表示。

$$S = \frac{R}{k \cdot c \cdot d}$$

K为比例常数，一般取K=1·C是光弹性常数，用($\frac{\text{nm}}{\text{cm}^2}$)^{kg}表示，随玻璃组成而变，其值等于2.5~4.0。

K·雷特佐 (Litzow)^[35]求得几种陶瓷器釉的C值为2.9~3.3。山本等人^[36]报告了圆柱形试样外面施釉时的应力计算值与延迟值的关系，V·斯洛特 (Slotte)^[35]报告了釉应力随温度变化的实测例。此外，就本作者所知，H·G·施雷特^[11]介绍了一种坯、釉适应性的评价方法，但没有实测值。然而，迪茨尔 (Dietzel) 和哈斯 (Ha-as)^[37]都指出，施雷特介绍的方法作为釉和坯体适应性的研究手段是不适宜的。C·W·帕米利^[7]也认为，作为日常生产管理手段是不适宜的。另外，在许多书籍中^{[11][31][5]}，都没有关于釉、坯适应性评价方法的记载。本方法作为釉、坯适应性评价方法，向来未得重视，因而，直到目前尚无见到用本方法研究釉、坯适应性的论文。

本文作者^[38]利用超声波较容易地切割出测定试样，在测定延迟时使用了石英光楔，只读干涉条纹的左右移动量就行了，认为^{[38][39]}本方法能够极其简便地测定釉应力及釉层中的应力分布。利用这一方法阐明了釉应力产生机理^[40]、^[41]、釉和坯体反作用对釉应力的影响^{[42][43]}等基本内容，进而定量地研究了烧成条件^[44]、粒度^[45]、组成^[46]对釉应力的影响，证明能够用于定量评价抗后期釉裂的能力^[32]。

例如，已经知道釉裂制品的釉层承受+100~+500kg/cm²张应力；正常制品的釉承受-200~-1000kg/cm²压应力；餐具之类的薄壁制品，釉承受的压应力大于-1500kg/cm²时，则有可能发生剥裂^[39]等。

用本方法，需要知道各种釉的光弹性常数c的值，因c值在2.9~3.3^[36]，范围较窄，所以，即使使用某一定值也不会产生很悬殊的误差。

从理论上讲，本方法不能测定乳浊釉的釉应力，但是，在西洋餐具中的软质瓷和高温瓷釉多为透明釉，差不多都可以测定^[30]。另外，可以测定具有吸湿膨胀的制品在吸湿膨胀状态下的釉应力^[32]，这一点是斯蒂格法等方法不具备的优点。

本方法不需要斯蒂格法^[8]、布莱克利法^[17]或施雷特—玻尔环状法^[18]等所要求的高精度试样。这就意味着不仅简单，而且可以完全消除因制作试样所引起的误差。因而，认为可以直接知道包括配比^{[82][45]}、粒度^[46]、由成型方法引起的粒子择优取向^[40]、釉层厚度^[42]和烧成条件^[44]等全部条件下的制品的最终抗釉裂能力。本方法不仅可以作为研究方法，而且最适合作为工业生产的质量管理水平手段。

如上所述，利用双折射测定釉应力的方法与其它的间接方法不同，是判断薄壁制品坯、釉适应性的最直接最根本的方法，可以获得最可靠的数据，是广泛应用的最适当的方法。

2.6 判断釉、坯适应性的其它方法

现简单介绍下述几种釉、坯适应性的判断方法。

F·辛格 (Singer)^[5]采用在待测试验坯料制成的烧结容器中装进釉粉，进行釉烧，如果在熔融物上产生釉裂，则认为这种坯、釉匹配有可能产生釉裂。因为，薄层软质釉与坯体反应而发生釉变质，使釉压应力急剧增大^[42]；如果在极厚釉层未变质状态下不产生釉裂，则对于实际制品的釉层所受的压应力是足够大的，这样的釉、坯配合是大体合理的。

S·R·欣德 (Hind)^{[48][101]}认为，用钢制尖头的锤子敲打釉面，如果釉面出现放射状裂纹，可断定釉受张应

力；如果釉面呈现同心圆状裂纹便可断定釉受压应力。

还有试图利用釉受张应力的施釉制品的抗弯强度降低，釉受压应力的施釉制品的抗弯强度增加的现象来判断釉、坯适应性的方法^[7]。川村等人^[40]用本方法作为评价白云陶器的釉、坯适应性的方法，据他们的报导指出，釉受张应力时自不待言，就是受很大的压应力时也会使强度降低，强度有一个最高点。

上述各种评价坯、釉适应性的方法，在定量时，都应该考虑试验程度。

松原等人^[87]从一点加热施釉制品，使加热前后的全息图象重合，形成干涉条纹，根据这种干涉条纹形状变化引起的变形量的变化，试图评价釉和坯体适应性，这作为新方法还有待于今后继续研究。

2.7 适应性评价方法的概括

以上所述评价釉、坯适应性的各种方法，大致可分为两类：第一类是可以应用的评价法；第二类与其叫做评价法不如叫做探求釉、坯适应性原因的方法。

即，釉应力的光学测定法是最佳的釉、坯适应性定量评价方法，但不知道釉应力产生的原因。可是，测定同一试样温度变化时的釉应力^[41]，如果如X射线衍射法对结晶进行定性和定量测定，则可能进行多方面的判断，便能够较容易地决定出现问题时应采取的措施。

比较釉和坯体热膨胀曲线的方法，其必要条件是要知道膨胀系数的绝对值，作为釉、坯适应性的判断方法，问题很多，是不适宜的。不过，在膨胀曲线上可以看出石英、方石英 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 转变点的异常膨胀等，可以作应力判断和采取有效措施。如果与X射线衍射法测定结晶含量^[40]相配合，则作

为探求釉、坯适应性原因的手段是极为有用的。

加热试片的急冷法作为评价抗釉裂能力的方法，只要注意上述各点，是可以在相当广的范围内适用的，特别是可以有效地应用于不透明的乳浊釉和色釉。

3. 釉应力产生机理

在高温熔融而与坯体间完全没有应力的釉，随着冷却，粘度增大，以“固化温度”为界线，釉与坯体之间开始产生应力，最终冷却到室温，釉受张应力或压应力。这时的应力产生起点是釉和坯体的膨胀曲线重叠之时，这虽然对解释室温时的应力很重要，但就作者所知，到目前为止，还没有看到从正面对这一问题加以研究的论文。

关于这一点，许多书籍，例如，萨曼格^[6]、帕米利^[7]、金里^[8]等人的书中认为，在釉的转变温度区域内，应力开始产生。根据这一点，鲍林和格林^[50]给出了图示。即，如图1-1 (b) 所示，釉体坯体的热膨胀曲线，在釉的“固化温度”重合，根据室温时的釉、坯尺寸差，就可以知道室温时的釉应力大小；相反，室温时存在的釉应力，由于温度升高，在釉的“固化温度”消失，如图1-1 (a) 所示。

由于这种说法在上述许多书籍中已有记载，所以通常比较釉和坯体的膨胀系数来考虑它们的适应性时，就把釉到转变温度的膨胀曲线的直线部分的斜率（平均膨胀系数），与到同一温度的坯体的平均膨胀系数进行比较，并认为“釉的膨胀系数比坯体的膨胀系数小 $0.4 \sim 1.0 \times 10^{-6}$ 为好”^[102]。

可是，注意一下不同时间发表的论文，就会发现，有些试验结果对这一说法的妥当性有所怀疑^{[16][17][26][36][55]}。例如，在斯蒂格法的单面施釉试片的弯曲试验中，在

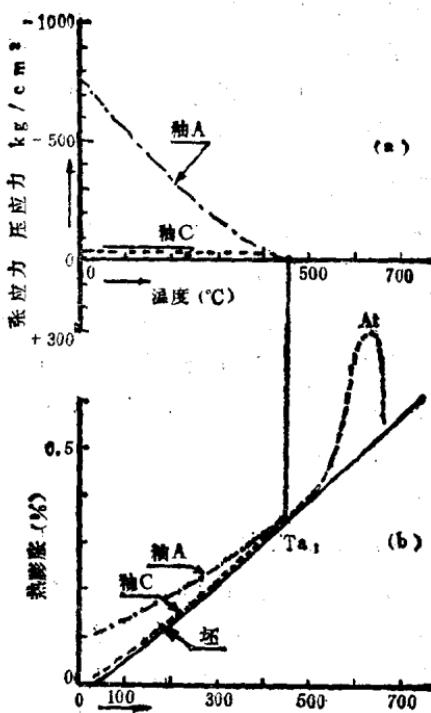


图 1-1 应力发展的一般说明

(a)：由(b)示出的热膨胀关系计算出的应力—温度曲线

(b)：坯、轴的热膨胀曲线重叠于Ta1

室温下的压应力区域发生弯曲的试片，随着温度升高，经过张应力区域之后，应力一定为零，如图1-1 (a) 所示，而直接应力不是零。

作者利用高温显微镜，用轴应力光学测定法测定了轴应力随温度升高的变化，无轴裂制品和有轴裂制品的测定结果分别示于图 1-2 (a) 和图 1-3 (a) ^[41]。这与根据以前的说法所想定的图 1-1 (a) 中的应力变化曲线完全

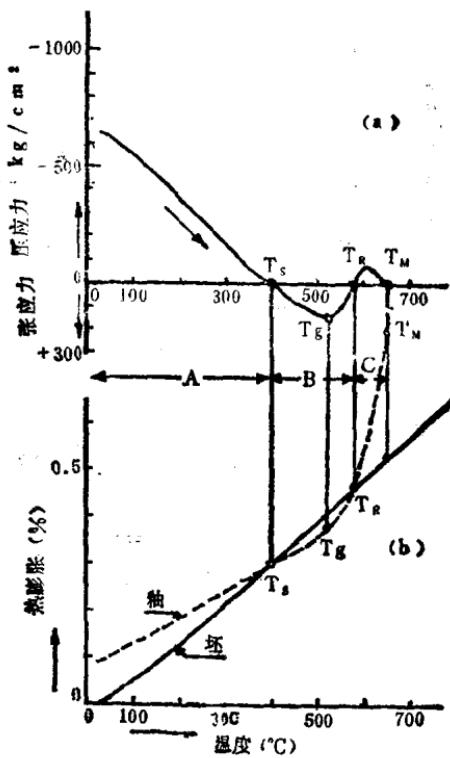


图 1-2 最近提出的应力发展说明

(a)，骨灰瓷制品的应力—温度曲线（光学法测定）；
 (b)，坯、釉热膨胀曲线相交于 T_R

不同。这一曲线，由图 1-2 (b) 和图 1-3 (b) 所示的重合情况可以合理地说明釉和坯体的膨胀曲线。这里的坯体膨胀曲线是实测的，釉的膨胀曲线是施在坯体上釉层的膨胀曲线。以釉应力为零时的釉和坯体的尺寸相等，用计算方法可得到上述曲线。

在图 1-2 的 A 区域，釉受压应力，表明釉的尺寸比坯体的大；在釉应力为零的温度 T_s 点，釉的尺寸与坯体的尺

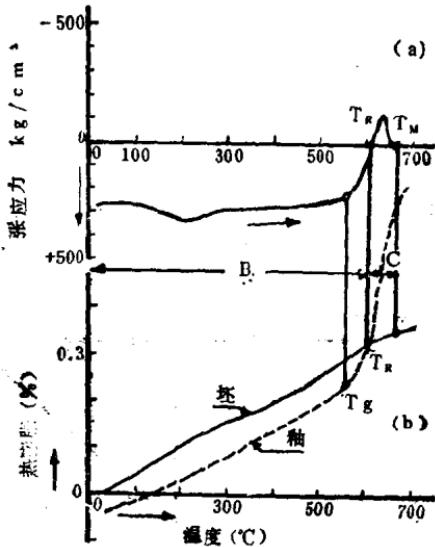


图 1-3 最近提出的应力发展说明

(a), 有釉裂的玻化瓷制品的应力—温度曲线(光学测定法)

(b), 壶、釉热膨胀曲线相交于 T^R

寸相等，两条膨胀曲线相交。在B区域，釉受张应力，表明釉的尺寸比坯体的小。在该区域于 T_g 点出现张应力的极大值，是釉和坯体膨胀曲线相差最大的点，坯体的膨胀曲线差不多为直线时，对应于釉的膨胀曲线的拐点，即转变点 T_g 。越过该点，釉应力在 T_R 点再次为零 即，由于两者的尺寸相等，故两膨胀曲线相交。在C区域，釉应力变为压应力，釉的尺寸比坯体的大，如果温度继续升高，釉开始软化，釉应力释放，在 T_M 点釉完全软化，表明釉与坯体之间没有应力。在 T_M 以上的温度区域，釉应力完全为零。

总之，产生釉应力的真正起始温度是异常膨胀的顶点

A附近的 T_M 点，而不是以往定论的釉的转变温度 T_g 。

另外，在 T_R 点，釉和坯体的膨胀曲线相重合，由于能够很好地说明前述的釉应力产生机理，所以，把 T_R 作为假定的釉应力发生起始温度用起来是方便的。

如图1-3所示，釉和坯体膨胀曲线在 T_g 点的斜率，即通常意义的釉和坯体的平均膨胀系数如果相等，在室温时釉受张应力，产生釉裂^[41]，所以能够合理说明与白云陶器情况相反的结果^[40]。

这样，假定的釉应力产生的起始温度 T_R ，比 T_g 高很多，所以，作为考虑与坯体的适应关系时的釉膨胀系数，需采用比假定到 T_g 时大 1.0×10^{-6} 左右的膨胀系数进行比较^[41]。作者把它称为釉的熔化点校正项，它随釉的种类不同而多少有些差别，应予注意。

4. 釉与坯体的反应及其对两者适应性的影响

早在1876年，W·舒马赫(Schumacher)^[56]就已指出，釉与坯体反应而发生变化。关于釉、坯反应及其对釉、坯适应性的影响，用下列各种方法进行了很多研究。例如：

(1) 在细长的坯棒上施釉，倾斜放置，进行釉烧，比较它与无釉坯体的弯曲状况，根据耐火度下降程度判断釉、坯适应性的方法^[58]。

(2) 观察管状坯体内面或外面施釉而引起冲击强度变化的方法^[59]。

(3) 将釉层中的折射率变化，与预备试验试样的折射率进行比较来推测坯体的溶解量的方法^{[57][60]}。

(4) 测定釉层中的折射率变化，改变坯体的溶解量，根据所制得施釉试片的膨胀系数测定值来推断实际的薄层釉