

陶瓷结晶釉

胡守真 编

轻工业出版社

作 者 的 话

这本小册子是为搞艺术陈列陶瓷的同志们写的。内容主要根据一九六二年作者在石湾陶瓷研究所进行硅锌矿结晶釉研究时的报告和近年来国内外结晶釉资料，加以系统整理编写而成的。

书里对结晶学基础知识和氧化物对结晶的影响作了介绍，并对硅锌矿、金红石、天目釉、钼和铬等结晶釉的生产工艺作了详细的叙述，还有实际配方和烧成曲线等可作生产参考。

在编写的过程中得到山东淄博硅酸盐研究所、唐山陶瓷研究所、山东淄博美术陶瓷厂、石湾陶瓷研究所和石湾美术陶瓷厂以及各地搞结晶釉的同志们鞭策、鼓励和支持；特别是轻工业部张锡秋工程师、唐山陶瓷研究所张玉春、王贺勤两位工程师、淄博美术陶瓷厂李洪昌同志、华南工学院陶瓷教研组刘康时副教授和黄励知老师等提供宝贵资料和编写意见，使它能较全面介绍结晶釉的生产，在此向各位致以衷心的感谢！

由于作者的业务水平粗浅，缺乏深入研究，数据不充分，大部分是凭借经验，因此，还有许多问题需要继续探讨；加之水平所限错误之处一定不少，希望各地同行批评指正。

作 者

目 录

一、绪论	(1)
二、结晶釉的理论基础	(4)
三、结晶釉的烧成	(10)
四、氧化物在结晶釉中的物理-化学作用	(13)
(一) 氧化物与结晶釉的结晶关系	(13)
(二) 氧化物与结晶釉的着色关系	(19)
五、结晶釉的生产技艺	(22)
(一) 硅锌矿系结晶釉	(22)
(二) 金红石系结晶釉	(58)
(三) 铁系结晶釉	(67)
(四) 钼结晶釉	(87)
(五) 铬结晶釉	(92)
六、结晶釉生产的基本工艺要点	(95)
(一) 釉料细度	(95)
(二) 釉层厚度	(95)
(三) 结晶与器型的关系	(96)
(四) 烧成气氛	(96)
(五) 保温时间	(97)
(六) 粘足	(98)
参考文献	(100)

一、绪 论

陶瓷结晶釉与一般日用陶瓷器上釉层的区别，在于结晶釉中除玻璃质外，还有晶体。它是当瓷釉熔融时，呈饱和状态的晶质，冷却时析出晶体。如果晶体极微细时就成为无光釉，而结晶颗粒能用肉眼看见时就可称为结晶釉。

结晶釉是人工合成的晶体存在于釉中。方法是在釉中加入一定数量的结晶剂，在烧成时控制好升温速度，冷却时控制好降温速度。由于结晶剂的配方种类和烧成制度不同而有各种结晶体出现。有的晶体只占有器皿的一部分，有的遍布整体，有的像碧海珊瑚，有的像绮丽团花。陶瓷生产者用它来装饰各种陈列陶瓷，可以呈现出优美的艺术效果。

根据结晶剂成分的不同，结晶釉可分为：

(1) 硅锌矿系结晶釉——用石英和氧化锌作结晶剂，样品如图 1 所示；

(2) 金红石系结晶釉——用氧化钛作结晶剂，样品如图 2 所示；

(3) 铁系结晶釉——用氧化铁作结晶剂，样品如图 3 所示。

我国陶瓷器的生产在世界上早就享有崇高的声誉，自汉代以来就利用含有不同元素的粘土和不同化学成分的各种植物灰烬做着色剂装饰陶瓷器皿。随着颜色釉的发展，宋代已出现用结晶釉装饰瓷器的方法，更加丰富了美术陈列陶瓷的品种。

宋代的结晶釉是以铁为主的结晶剂，称之为“天目釉”。

历史上，天目釉是以福建省的建安县与江西省的吉安县所产为最著名，除此以外还有河北省的磁州窑和定窑，山东的博山以及广东、河南、山西和陕西都有生产。这类产品烧成温度约在 1300°C 左右，通常是在氧化焰或中性焰气氛下烧成。除配方巧妙外，窑炉的升温和冷却速度都至关重要。我国宋代(公元960~1279年)已能熟练地掌握这些技艺并用于生产，是值得我们引以自豪的。

明代又将天目釉发展成“茶叶末”和“鳝皮绿”等无光泽的结晶釉。至清代乾隆时的“茶叶末”和雍正时的“鳝皮绿”所装饰的器皿已均极为名贵。

大约在15世纪以后，铁结晶釉传至日本和朝鲜，他们至今仍在生产。

以钛为主或以锌为主作结晶剂的结晶釉所形成的晶体较含铁的结晶釉明显也较粗大，并且有多种颜色。我国古代陶瓷器中至今尚未发现有钛、锌的结晶釉器皿遗留下来。据国外文献所载：依彼曼(Ebelman)在法国国家制陶所于1847~1852年，曾进行过结晶釉的研究；19世纪下半叶，丹麦的哥本哈根皇家陶瓷制造所；德国的柏林都有人制造过结晶釉；美国在1893年哥伦比亚博览会上，陈列过洛克伍德(Rook Wood)工厂制造的结晶釉花瓶；日本在1925~1927年，主要研究过砂金石釉、锌结晶釉和钛结晶釉，1930年又进一步研究了铅、锌、钛结晶釉。

解放后，山东淄博、广东石湾陶瓷产区发掘了陶瓷宝库，恢复了几近失传的天目釉。1962年年初试制出金黄色和白色钛结晶釉；1962年10月作者在石湾陶瓷研究所和石湾美术陶瓷厂协助下研究出硅锌矿型的结晶釉；不久唐山陶瓷研究所、景德镇轻工业部陶瓷研究所都成功地研究出硅、锌、钛、铬、铅

等为主要组分各种结晶釉。近几年来,石湾、唐山、景德镇、锦州等地的结晶釉产品成批生产,无论在质量上花色品种上都具有独特风格,深得国内外人士的赞赏,这是我国广大陶瓷工人、干部和技术人员攀登科学高峰中作出的新贡献。

二、结晶釉的理论基础

陶瓷厂常用硫磺粉加热熔融后铸成硫磺模种，当硫磺模种冷却后经常出现针状结晶，这就是无定形的硫磺粉熔融后慢慢地冷却而析出的针状硫结晶体。而陶瓷的釉层在一定的条件下熔融后也能产生结晶，下面着重介绍釉熔融体中的结晶理论。

釉和玻璃是人工合成的硅酸盐材料，它是由熔融状态物质逐渐冷却而成的。根据饱和溶液结晶机理，玻璃态熔融物质冷却过程的结晶状态有三种情况：

(1) 当熔融物质达到一定温度（即该物质的凝固点）时，熔融体就凝固转变为结晶状态；

(2) 熔融物质冷至凝固点时并不结晶，而且当继续冷却至一定温度时，仍继续保持熔融状态，最后转变为结晶（固体）状态；

(3) 熔融物质在逐渐冷却时粘度增大，但并不出现结晶，最后变成脆性材料，形成一种玻璃态物质。

上述三种结晶过程是玻璃熔融物质形成晶体物质的要点。

熔融物质结构的特性是它的分子在不停顿地、有限地围绕着自己特有的轴线运动着，彼此之间也有无秩序的移动。熔融物分子这种不规则的移动，是随着温度的升高而剧烈起来的。当温度逐渐地降低时，熔融物的粘度增大，分子的运动受到阻碍而减弱，直到最后，分子完全丧失了彼此间的相对运动的能力。丧失了位移动力的分子最后所出现的结构排

列，可以是有规则的，也可以是无规则的。排列得无规则分子形成了玻璃态，排列得有规则的就成结晶状态。这就是结晶物质与玻璃物质的区别，也就是结晶釉和一般陶瓷釉的区别。

熔融物质成为有规则的排列状态（结晶）过程是分为两个阶段进行的：

第一阶段为晶核形成也叫“出芽”。为了形成晶核，必须有一些分子或离子能按照物质在形成晶体时所具有的规律作定向排列。在较高的温度条件下，在熔融物质分子不断地作有限运动的情况下，晶核也能自然地形成。不过，由于组成晶核的颗粒具有相当大的运动速度，它们彼此撞击，因而也使晶核出现解体的机会，这就发生可逆反应。随着温度的降低其运动速率也减弱，以及熔融物的粘度增大，所以有一些已经形成的晶核不致于解体，而能保持其一定排列秩序。因此，晶核的形成决定于温度和熔融物质的粘度。

第二阶段为晶体的生长，在适当的温度条件和有晶核存在的条件下，运动着的分子与晶核相碰撞，粘附在晶核的周围并按定向生长。晶核变大了，新的分子越来越多地堆集在它的上面，晶体生长起来。“晶体生长到最后，总是为密度较大的晶面所包围。”这在结晶学中称之为布拉维法则。

因此，晶体形成的理论，是指晶体的晶核形成是由内部结构制约的，而晶体的生长因素如温度和粘度等对晶体的生长起着重大的影响。当然这两个阶段并不是孤立的而是互相制约着的。

此外，与结晶剂在釉中过饱和程度以及在熔融液中的熔解度也有关系。这些有关因素都随温度的变化而变化。当釉到达熔融后，温度又慢慢下降时，结晶剂由未饱和状态过渡

到过饱和状态，也就是过饱和程度随着温度的降低而慢慢增加，晶核生成速度逐渐增加。这时，釉的粘度加大，结晶剂的熔解度减小从而又降低了晶核的形成速度。因此，当温度达到某一定值时，晶核形成速度达到极大值，再继续下降，晶核形成速度逐渐减小至零。如以横座标表示温度 ($T^{\circ}\text{C}$)，以纵座标表示晶核的形成速率 (晶核个数/厘米³·小时)，示于图4中的曲线 a。

同时当晶核形成后，晶核的成长和壮大，需要在较晶核形成温度稍高的温度下进行。当温度继续升高，晶核成长壮大成为晶体，至一定值时，晶体成长壮大也有极大值，再升高温度晶体相反出现溶解现象，其成长速度又有所下降。如横座标表示温度 ($T^{\circ}\text{C}$)，以纵座标表示晶体成长的速度 (厘米/小时)，可见图4中所示的曲线 b。

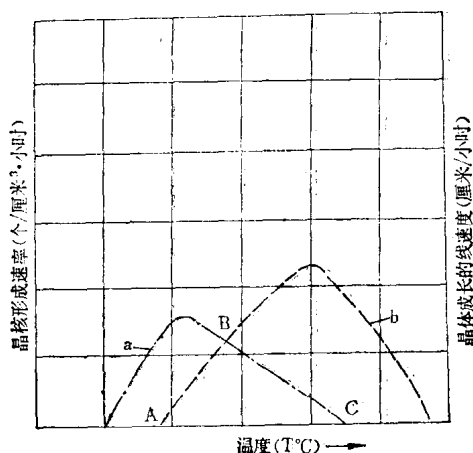


图4 晶核形成速率和晶体成长的线速度示意图

a—晶核形成速率曲线

b—晶体成长的线速度曲线

在曲线 a 及 b 所绘出的示意图中，可看出此二曲线所围成的近似三角形 ABC，此范围即为晶核生成及晶体成长的较理想区域。

将 a、b 两曲线与烧成曲线配合在一起，进一步论述结晶釉的工艺理论，可以看出晶核形成速率及晶体成长壮大的线速度与烧成曲线 f 之间的关系。如图 5 所示。

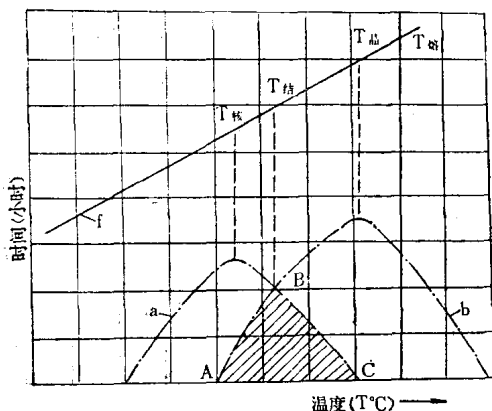


图 5 结晶曲线与烧成曲线的关系

在烧成升温过程中釉的变化有如下几个特征温度，参阅图 5。

- (1) 当温度达到晶核形成个数最多时的温度(即曲线 a 的最大值时)，它与烧成曲线 f 上相对应的温度为 $T_{核}$ ；
- (2) 当温度达到晶体成长的线速度最大时的温度(即曲线 b 的最大值时)，它与烧成曲线 f 上相对应的温度为 $T_{晶}$ ；
- (3) 釉完全熔融时的最终温度在烧成曲线 f 上的温度为 $T_{熔}$ ；

(4) 曲线 a 是晶核形成的曲线, 曲线 b 是结晶成长的曲线, 此两曲线相交于 B 点, 此 B 点既是晶核形成又是结晶成长最适宜的点, 它在烧成曲线 f 上相对应的温度为 $T_{\text{结}}$ 。

当制造结晶釉时, 如果选定烧成析晶最适宜的温度在 $T_{\text{晶}}$ 至 $T_{\text{熔}}$ 温度范围内, 虽然熔融物因温度升高而使釉的粘度减低, 有利于晶体的迅速长大, 但是温度高而晶核则不易形成, 在此温度范围内烧成的结晶釉产品上只有为数不多的但晶花较大的结晶出现。如果选择烧成析晶温度位于 $T_{\text{核}}$ 温度附近时, 由于此温度是晶核形成的适宜温度, 虽然可获得较多的晶核, 但熔融物的温度较低, 粘度较大使晶体生长困难, 而所得到的结晶釉产品上的晶花是数量多而形状小的晶体。只有选择结晶釉烧成最适宜的温度位于 $T_{\text{结}}$ 时, 此温度既有利于晶核的形成又有利于晶体的发育壮大。当然在烧成过程中选择和控制在某一温度作为析晶温度时, 从窑炉的结构和烧窑操作上来说是极为困难的, 但控制在 $T_{\text{核}}$ 与 $T_{\text{晶}}$ 范围内的 $T_{\text{结}}$ 这一温度附近是不难达到的。因此, 恰当地选择一个析晶良好的温度范围是制造结晶釉的重要关键。

釉料中必须含有某种易形成晶体的物质, 在熔融的某温度下处于过饱和状态, 这是制造结晶釉的必要条件。尽管釉中的形成晶体物质存在于熔融物中过饱和状态, 但无晶核作为结晶釉的结晶核心, 也难于见到晶体, 因此晶核的存在, 是制造结晶釉的第二个条件。

结晶釉中晶核形成的机理概述如下:

(1) 晶核的形成与构成晶体物质的结晶结构有关。在釉中要引入容易形成晶核的物质作为结晶剂。

(2) 与釉的组成成分有关。选择釉的配方时要采用促进晶核形成的物质, 不用或少量地采用抑制晶核形成的物质。

(3) 与形成晶核的物质在釉中的溶解度的大小有关。选用的结晶剂在釉中的溶解度越小，它就越易形成晶核。但必须注意有的物质在釉中的溶解度甚小，这样就可能产生的晶核过多，不易得到较大的晶体。

(4) 与结晶剂在熔融的釉中产生的过饱和溶液的浓度有关。当过饱和溶液浓度增大时，晶核的形成速度有所增加。在结晶剂处于过饱和状况下，当在制品受到外界的影响如振动或尘埃落到釉面上时，也有利于晶核的形成。

(5) 与釉的粘度有关。釉熔融后温度升高而釉的粘度相应降低，釉中结晶剂分子的扩散速度加快，则容易使晶核形成并有助于晶体定向增大。当烧成温度相近的条件下，粘度大的析出小而圆的晶花；粘度小的则易成长为大的晶花。

(6) 在晶核形成的温度下与保温时间有关。时间长则形成的晶核机会和数量就越多。

结晶釉中晶体的定向成长速度除与釉的粘度以及结晶剂在釉熔融中的过饱和程度有关外，还取决于下述诸因素：

(1) 与晶体的结晶构造有关。在同一釉中离子型的晶体较其它型的晶体成长速度快。

(2) 与釉的组成有关。结晶釉中含有微量的氧化铜或氧化钨时，可以促进结晶成长，而氧化铝对结晶的成长起着抑制的作用。

(3) 与结晶体形成时产生的结晶潜热有关。晶体从釉中析出时，将放出一定的热量，这热量称为结晶潜热。结晶潜热值与结晶定向生长速率成反比。釉熔融体的热传导率与结晶定向生长速率成正比。

三、结晶釉的烧成

结晶釉除要求配方正确外，还与烧成曲线的选择有很大的关系。由结晶釉的结晶原理，我们可以绘制出结晶釉理论上的烧成曲线，如图 6 所示。

由室温升温至釉开始熔融的温度 $T_{\text{熔}}$ 后，进行短时间的保温，使其釉面均匀熔融，造成结晶剂能产生熔融过饱和现象

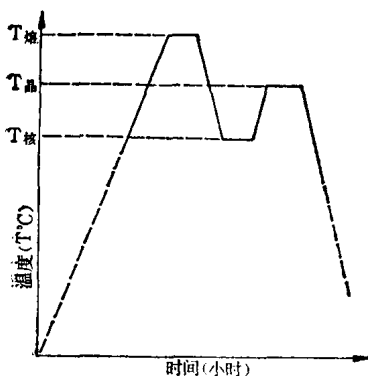


图 6 结晶釉的理论烧成曲线

的条件。然后将温度下降到晶核形成的温度 $T_{\text{核}}$ ，在此温度下保温，使晶核形成，并使晶核达到一定的数目和大小；再升温，达到有利晶体成长和壮大的温度 $T_{\text{晶}}$ ，保温一段时间。晶体成长到要求的大小后，随即降温，这样控制烧成曲线，能确保足够数量的晶体和大小十分理想的结晶釉产品。但这种

烧窑操作在工业生产中是十分难以控制的，因此它仅是结晶釉的理论烧成曲线。

可按照图 5 中的近似三角形范围，即 a、b 两条曲线所夹的温度范围内选择一个适宜温度范围，在此温度范围内进行保温，此烧成曲线由图 7 所示。

为了使结晶釉得到完满的晶体，就必须观测釉层在各个

烧成阶段的变化情况。一般采用简便的方法，是在窑内测量温度的部位放置几个相同配方的瓷片（在瓷片上施有结晶釉），必要时能取出观察。尤其是最高温度的确定，更有必要取出瓷片，仔细观察釉熔融程度，有无晶核形成，有无结晶产生，而确定最高温度以及析晶保温温度。

邯郸陶瓷研究所在小型（1.5 立方米）的方倒焰窑中烧成结晶釉得到很好结果，其烧成工艺操作要点归纳如下：

（1）从点火至 300°C 以下——由于制品的坯体和釉层较厚，需要有一定的烘烤坯釉的时间，使产品在窑内缓缓升温，徐徐地排除水分，均匀地干燥，以防开裂。称为“烤”。

（2） $300\sim 1150^{\circ}\text{C}$ ——以每小时 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的升温速度进行。达到 800°C 后保持火净（即充足的氧化气氛），以氧化焰烧至 1150°C 。称为“升”。

（3）在 1150°C 下保温——此温度下釉尚未熔融而进行保温，是为了使窑内各部位及匣钵内外的温度差缩至最小，均衡窑内温度，为下阶段升温打下基础，保温时间为 1.5 小时，清炉后给下阶段的快速升温创造有利条件。称为“平”。

（4） $1150^{\circ}\text{C}\sim$ 烧成最高温度——经过前阶段的保温后，每小时以 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的升温速度使温度均匀上升，最好能在 $2\sim 2.5$ 小时的时间内达到最高温度。此阶段不仅要求

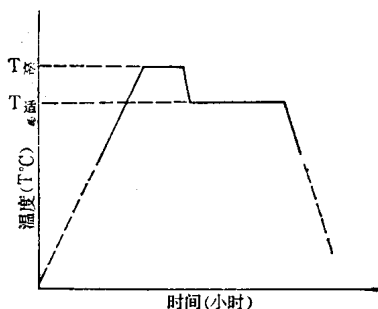


图7 结晶釉的实用烧成曲线
 $T_{\text{熔}}$ ——釉熔融的温度
 $T_{\text{适}}$ ——适宜晶核产生又能适应晶体成长壮大的温度

窑内升温快，而且要使窑内各部位的温度均衡，还要求有良好的氧化气氛，称为“突”。

(5) 烧成最高温度降至 1260°C ——达到烧成最高温度前，用温度计测准温度，并取出试样观察釉面熔融情况并估计结晶情况，确认已达到烧成最高温度即行止火。止火后打开燃烧室的投煤口，使窑温下降，约在20分钟内下降 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 左右。称为“降”。

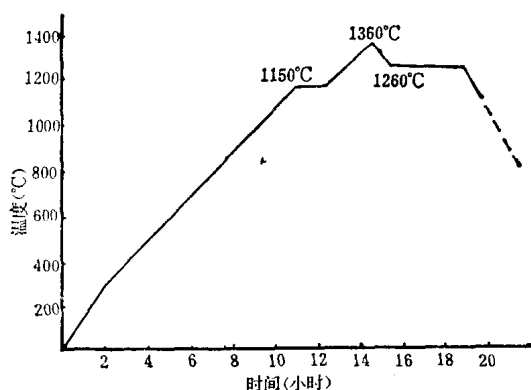


图8 结晶釉实际烧成曲线

(6) 温度降到 1260°C 左右后进行保温，保温温度的选择取决于结晶釉的配方。但原则是此温度应为晶体在熔融体中的析出晶核和晶体成长发育的温度。结晶釉的晶形就依靠这一温度的准确性和保温时间。烧窑操作务必保持平烧保温，决不能波动过大，一般保温时间约为 $3\sim 4$ 小时。称为“保”。

(7) 保温后即可停火，停火时可开窑门，任其自然冷却。称为“冷”。

综上所述将烧成曲线绘出如图8所示。

四、氧化物在结晶釉中的 物理-化学作用

各种氧化物在高温熔融状态下将影响釉的不同物理-化学性质，现就氧化物与结晶关系和氧化物与着色关系分述如下：

(一) 氧化物与结晶釉的结晶关系

由结晶的原理，我们知道釉的析晶需要熔融体在适合的温度、粘度等物理条件下才能形成。而熔融体的粘度及其它物理条件又随着熔融体的化学成分不同而变化着，并且晶核的生成能力也与化学-矿物成分有很大的关系。玻璃工业工作者对此作了大量的工作，研究它来克服失透（即析晶）现象，而结晶釉却与玻璃工业不同，正是以其析晶的缺陷为我所用。

玻璃工艺学中指出：凡是一元化合物的组成，熔融后形成的玻璃其析晶能力都比较强。如果结晶相的组成较玻璃相的组成相差甚远时，则玻璃就比较不容易析晶；当玻璃组成取在系统低共熔点上，这种玻璃是最不容易析晶的。这是玻璃析晶与化学组成有着密切联系的，就陶瓷釉与玻璃的近似性来说，也可以此作为相互引证的。

陶瓷釉中常用的一些氧化物与结晶的一般关系分述如下：

Al_2O_3 许多结晶釉的配方中 Al_2O_3 的含量极低，甚至没有，这是因为 Al_2O_3 显著地影响熔融釉的粘度。然而利用

它的存在可控制结晶体的形成速率和大小，以及釉层的流动性和温度范围。因此 Al_2O_3 能够隐藏或者抑止结晶体的形成。

Al_2O_3 存在于不同的矿物里，它的加入量和所加入的矿物种类，都会影响结晶的形成。W·G·渥西特(Worcester)在《氧化铝在结晶釉中的作用》一文中指出：晶石(Spar)是氧化铝最好的来源，将它作为釉的一部分，作成熔块，能引起宽的温度范围，是较好的结晶成长的媒介物；其次用矾土在熔块中熔融是 Al_2O_3 较好的来源；第三是粘土。在用量上也作了以下的说明：以生粘土为原料，当加入 0.03 当量 Al_2O_3 时足够使得釉熔开，同时能牢固地粘附在坯体上；熔块中只要含有 0.05 至 0.1 当量的 Al_2O_3 就渐渐生成结晶体；未制成熔块的 Al_2O_3 渐渐生成结晶体，就要含有 0.1 至 0.6 当量的 Al_2O_3 。

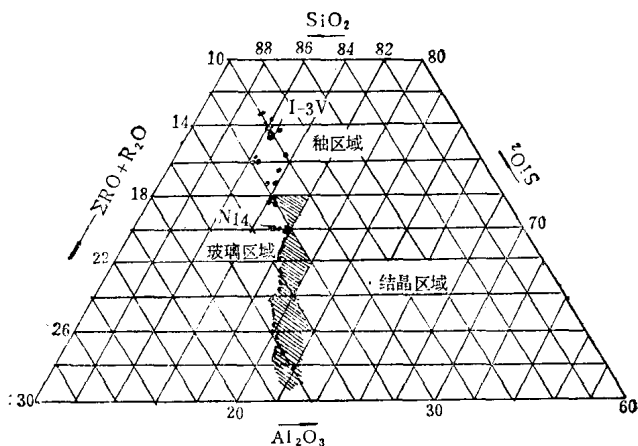


图9 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\Sigma\text{RO}+\text{R}_2\text{O}$ 配料
(重量%) 结晶区域