

文章编号 1000-5013(2000) 04-361-05

色釉和金光釉的研制

吴大军 吴绍祖

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 把着色化工原料或色料加入基础釉中制成釉浆,施于坯体上,烧成红色、兰色和绿色的陶瓷色釉. 烧制工艺条件:料 球 水= 1.0 2.0 0.7,球磨时间为 24 h,釉浆比重为 1.65~ 1.70 g · mL⁻¹,施釉厚度为 0.2~ 0.4 mm,烧成温度为(1 130± 20) . 另外,研制金光釉并考察其组成及影响因素,选定金光釉的配方. 所制成的陶瓷釉面色彩艳丽、光滑美观、工艺简便,具有应用前景.
关键词 红色釉,兰色釉,绿色釉,金光釉

中图分类号 TQ 174.4⁺3 文献标识码 A

彩色瓷有两种制作方法.(1) 采用着色的化工原料或天然矿物,将其加入基础釉中制成釉浆,施于坯体上烧成.(2) 将特制色料加入基础釉中制成釉浆,施于坯体上烧成. 色料的制备往往需要纯化学试剂. 采用沉淀法^[1]或直接固相反应法,高温熔融成各种特殊晶体,经洗涤、干燥后,可制成各种颜色的色料. 前者操作简便,价格便宜,但档次不高;后者工艺复杂、成本大,但色泽稳定,档次高. 我们采用上述两种方法成功地研制了兰色、绿色和红色等低温釉,呈色良好,色彩艳丽、纯正,釉面平整光滑润美丽. 另外,金光釉已有人研究^[2~3]. 它可以制成生料釉,一定组成的釉经烧成后,在瓷砖表面上产生的色调和光泽类似铜金属的金黄色釉. 本文着重研究金光釉的主要组成及其影响因素.

1 原料及坯的化学组成

1.1 主要原料及其化学组成

釉用的主要原料是长石,石英,高岭土,锆英粉,玻璃粉等,其化学组成(质量分数 w ,下同)如表 1 所示. 表中, w_{IL} 表征为烧失量(下同). 实验采用的铅丹、氧化铝、硼砂、氧化铁、二氧化锰、氧化铜、氧化钴和五氧化二钒均为工业纯.

表 1 原料的化学组成

原 料	w_{SiO_2}	$w_{Al_2O_3}$	$w_{Fe_2O_3}$	w_{CaO}	w_{MgO}	w_{K_2O}	w_{Na_2O}	w_{ZrO_2}	w_{IL}
长 石	0.662 4	0.186 8	0.002 0	0.001 7	0.001 6	0.128 2	0.013 4	-	0.003 1
石 英	0.982 0	0.012 0	0.002 0	0.001 8	0.002 1	-	-	-	0.001 1
高岭土	0.484 3	0.363 5	0.002 1	0.002 4	0.001 4	0.009 2	0.007 2	-	0.121 5

续表									
原料	w_{SiO_2}	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	w_{CaO}	w_{MgO}	$w_{\text{K}_2\text{O}}$	$w_{\text{Na}_2\text{O}}$	w_{ZrO_2}	w_{IL}
双飞粉	—	—	—	0.552 9	0.005 3	—	—	—	0.433 0
锆英粉	0.401 6	—	—	—	—	—	—	0.587 5	—
玻璃粉	0.720 0	0.013 0	0.002 2	0.084 0	0.036 0	0.003 1	0.143 2	—	—

1.2 坯的化学组成

实验用的坯, 其规格为 200 mm × 50 mm × 6 mm, 化学组成如表 2 所示.

表 2 坯的化学组成

w_{SiO_2}	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	w_{CaO}	w_{MgO}	$w_{\text{K}_2\text{O}}$	$w_{\text{Na}_2\text{O}}$	w_{IL}
0.723 8	0.129 6	0.008 2	0.017 6	0.044 2	0.023 2	0.014 1	0.036 5

2 结果与讨论

2.1 彩色釉的研制

2.1.1 实验方法 把色料或着色化工原料加入基釉于球磨机中, 在大球石 中球石 小球石 = 4 3 3, 磨机转速 23 r · min 的条件下制成釉浆, 施于坯体上用辊道窑烧成. 选择基釉有 3 个原则. (1) 基釉应与坯结合良好, 且高温流动性好. (2) 应有利于色料呈色. (3) 原料成本应低. 经反复实验选定, 基釉的组成如表 3 所示. 表中, 熔块组成(质量分数) 为 SiO₂ 0.535 0, Al₂O₃ 0.106 6, Fe₂O₃ 0.001 4, CaO 0.124 6, MgO 0.021 0, K₂O 0.045 5, Na₂O, ZrO₂ 0.095 3, B₂O₂ 0.025 0, Li₂O 0.004 3, w_{IL} 为 0.001 5.

表 3 基釉的组成范围

$w_{\text{钾长石}}$	$w_{\text{石英}}$	$w_{\text{双飞粉}}$	$w_{\text{氧化铝}}$	$w_{\text{氧化锌}}$	$w_{\text{高岭土}}$	$w_{\text{熔块}}$
0.30 ~ 0.45	0.01 ~ 0.15	0.015 ~ 0.021	0 ~ 0.15	0 ~ 0.05	0.07	0.25 ~ 0.30

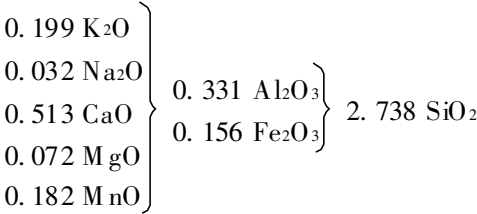
2.1.2 工艺流程和工艺参数 制釉的主要工艺流程: 按釉的配方称取物料于球磨机中, 球磨 24 h, 釉浆用喷釉法施于坯上, 然后在辊道窑烧成. 实验选定料 球 水= 1 2 0.7, 施釉浆厚度为 0.2 ~ 0.4 mm, 烧成温度为(1 130 ± 20) .

2.1.3 彩色釉的釉式着色氧化物的作用 把着色的化工原料加入基釉中, 制成釉浆喷在坯上烧成. 经反复实验, 确定了红棕色、兰色和绿色釉的最佳配方, 其组成如表 4 所示.

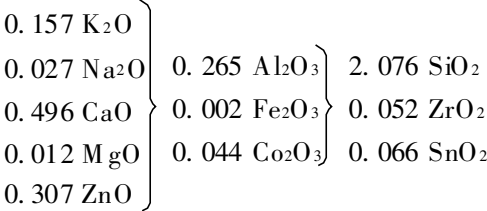
表 4 彩色釉的化学组成

成分	红棕色	兰 色	绿 色	成分	红棕色	兰 色	绿 色
w_{SiO_2}	0.538 1	0.462 6	0.422 8	w_{ZrO_2}	—	0.023 9	—
$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0.110 4	0.100 4	0.091 5	w_{ZnO}	—	0.092 6	0.020 0
$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	0.080 7	0.001 2	0.001 4	w_{SnO_2}	—	0.037 0	—
w_{CaO}	0.094 0	0.103 5	0.084 0	$w_{\text{Co}_2\text{O}_3}$	—	0.027 8	0.001 0
w_{MgO}	0.009 4	0.001 8	0.001 6	w_{CuO}	—	—	0.003 0
$w_{\text{K}_2\text{O}}$	0.061 1	0.054 9	0.062 8	w_{PbO}	—	—	0.136 7
$w_{\text{Na}_2\text{O}}$	0.006 7	0.006 0	0.018 0	$w_{\text{B}_2\text{O}_3}$	—	—	0.025 6
w_{MnO}	0.043 0	—	—	w_{IL}	0.095 1	0.084 4	0.102 8

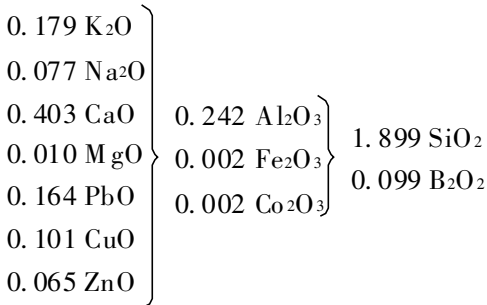
(1) 红棕色釉料实验式为



(2) 兰色釉料实验式为



(3) 绿色釉料实验式为



釉中着色元素多半是过渡元素，它在釉中呈现的颜色与其所处的价态和配位数有关，并受烧成过程中的气氛影响。在我们的烧成制度的氧化气氛下，对于红棕色釉来说，铁处于 Fe^{3+} 价态，其与氧的配位数为 6，呈红棕色。而锰处于 Mn^{3+} 价态，与氧配位数为 4 形成四面体，呈红棕色。铁和锰的氧化物属于分子色料。实验表明，增加 Fe_2O_3 的用量，红色调增强。就绿色釉而言， CuO 在高温条件下与 Al_2O_3 反应生成 $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 绿色尖晶石而呈绿色。实验表明，加入少量氧化钴对氧化铜的发色起促进作用，加入一定量具有强烈助熔作用的铅丹和硼砂（其比例为 2 : 1），呈现的绿色则色泽鲜艳光润。就兰色釉而言，着色元素 CoO 在高温下与 Al_2O_3 反应生成兰色尖晶石 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，它对白光中的兰光起反射作用，呈现兰色。 ZrO_2 在高温中起载体作用，使兰色稳定美丽。加入 ZnO 和 SnO_2 ，对 CoO 与 Al_2O_3 反应生成尖晶石起促进作用。

2.1.4 制作彩色釉 把一定量的色料加入基釉中，制成釉浆施于坯体上烧成。用质量分数为 0.05 的海碧兰（尖晶石型由 CoO 0.20， ZnO 0.20， Al_2O_3 高温锻烧制成色料）加入基釉中，所制成釉的色泽与 CoO 和 Al_2O_3 加入基釉中制成的釉一样。同样，可用孔雀兰、天兰、钒钴兰色料制成各种兰色釉。用质量分数为 0.045 的苹果绿色料加入基釉中，所制成的绿色釉色泽与 CuO 和 Al_2O_3 加入基釉中制成的釉一样。把一定量的元仔红色料加入基釉，可制成亮丽的玫瑰红釉。向基釉加入质量分数为 0.06 的天兰色料和 0.0002 的海碧兰，可制成美丽的天兰色釉。按一定比例的多种色料加入基釉，可调制成用户所需的各种色釉。

2.2 金光釉的研制

金属面砖的制作方法有 3 种：（1）在陶瓷坯体上直接喷溅熔融金属层。（2）在陶瓷制品釉

面上涂于含有金属或金属化合物粉末的涂层, 经过还原热处理, 形成具有金属光泽面. (3) 配制一定组成的釉, 在釉烧过程中使之析出某种化合物于釉面或釉中, 形成具有类似金属光泽的釉面, 即金光釉. 在原理上, 金光釉与结晶釉、无光釉和彩虹釉相同, 其特点是在釉中或釉面析出具有金属光泽的细小致密矿物, 其决定因素是釉的组成和冷却速度. 本文试图用正交实验来确定釉的配方.

2. 2. 1 实验方法 实验结果表明, 金光釉主要呈色氧化物的成分是氧化铅、氧化锰、氧化铜及五氧二钒. 为了确定上述成分的最佳用量, 我们选定其质量分数分别为长石 0. 3884, 粘土 0. 070, 玻璃粉 0. 137 2, 氢氧化铝 0. 026 0, 硼砂 0. 084 0 硝酸钠 0. 004 6, 碳酸锂 0. 004 2, 氧化锌 0. 021 8. 以此, 作为基础釉; 以氧化铅、二氧化锰、氧化铜及五氧二钒, 作为考察因素. 用 $L_9(3^4)$ 正交实验, 采用目视方法, 综合釉的呈色、晶斑面积、光泽度等釉面质量为评分因素, 结果列于表 5. 表中钾长石、粘土、玻璃粉、 Al_2O_3 、硼砂、 $NaNO_3$, Li_2CO_3 和 ZnO 的质量分数分别为 0. 388 4, 0. 070, 0. 137 2, 0. 026, 0. 084, 0. 004 6, 0. 004 2 和 0. 021 8.

表 5 $L_9(3^4)$ 正交实验结果

成 分	1	2	3	4	5	6	7	8	9				R
w_{MnO_2}	0. 050	0. 050	0. 050	0. 091	0. 091	0. 091	0. 110	0. 110	0. 110	190	210	235	45
$w_{Pb_3O_4}$	0. 100	0. 154	0. 180	0. 100	0. 154	0. 180	0. 100	0. 154	0. 180	200	195	240	45
w_{CuO}	0. 015	0. 028	0. 035	0. 028	0. 035	0. 015	0. 035	0. 015	0. 028	220	240	175	65
$w_{V_2O_5}$	0. 006	0. 011	0. 015	0. 015	0. 006	0. 011	0. 011	0. 015	0. 006	175	235	225	60
综 评	50	75	65	80	40	90	70	80	85				

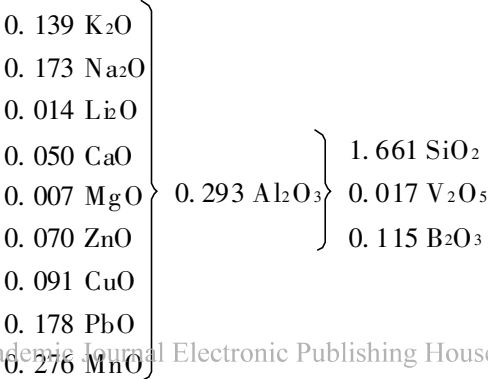
2. 2. 2 金光釉配方的化学组成及着色氧化物的作用 由表 5 的实验结果表明, 影响金光釉质量的主要组分依次为 CuO , V_2O_5 , MnO_2 和 Pb_3O_4 . 其中 CuO , MnO_2 与 Pb_3O_4 是必不可少的组分, 加入量须达到一定数量, 否则烧成后釉不能呈现金属光泽. 此外, 金光釉对温度的变化比较敏感, 应在 $(1\ 055 \pm 10)$ 下烧成. 实验还表明, 烧成制度中冷却速度要快, 否则效果不好.

经实验我们已获得令人满意的釉料配方, 如表 6 所示. 该釉浆施于坯上烧成后, 釉面呈铜金属光泽, 坯釉结合良好, 釉面光滑闪亮.

表 6 金光釉配方的化学组成

w_{SiO_2}	$w_{Al_2O_3}$	w_{CaO}	w_{MgO}	w_{K_2O}	w_{Na_2O}	w_{Li_2O}
0. 403 9	0. 120 8	0. 011 3	0. 001 3	0. 053 5	0. 043 2	0. 001 8
w_{CuO}	w_{MnO}	w_{PbO}	$w_{V_2O_5}$	$w_{B_2O_3}$	w_{ZnO}	w_{IL}
0. 029 7	0. 079 3	0. 160 1	0. 011 8	0. 032 7	0. 023 3	0. 027 0

金光釉釉料的实验式为



在研制金属光泽釉时, 原料中常含有 Ti, Mn, Cu, V, Ni, Fe, Co, Zn, Cr 等金属氧化物, 由于各自的相对的比例不同, 釉的色调也不同. 金光釉的生成机理还不清楚, 有的认为是生成某种晶体的晶粒趋小, 且排列紧密形成连续平整的金属膜. 但可以相信, 随着研制工作的不断深入进行, 必将总结出普遍规律, 从而提出理论, 指导生产实践.

3 结束语

采用特制色料加入基釉中制成釉浆, 或采用着色的化工原料、天然矿物加入基釉中制成釉浆, 施于坯体烧制成色釉(红、兰、绿色釉). 其制釉工艺简便、色釉光润艳丽、适合于外墙砖的生产应用. 金光釉可以与钙质坯、长石质坯很好的结合, 呈黄铜色、装饰效果好.

参 考 文 献

- 1 范恩荣. 用化学沉淀法制备陶瓷颜料[J]. 陶瓷研究, 1995, (1): 36~38
- 2 蔡定勇. 辊道窑中快速烧成铜金属光泽釉的研制[J]. 陶瓷, 1992, (4): 18~19
- 3 姚首先. 金属光泽釉的研究[J]. 陶瓷工程, 1995, (1): 9~12

Preparation of Color Glaze and Glittering Glaze

Wu Dajun Wu Shaozu

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A study was made on red, blue and green ceramic glaze, and also on glittering glaze. The color glaze was prepared step by step: making glaze slip by adding coloring industrial chemical or coloring material into the base of glaze, and applying the glaze slip over a body, and sintering. Technological conditions and technological process were chosen experimentally as follows: a stuff and balls and water ratio of 1 : 2 : 0.7; ball milling for 24 hours, a glaze slip sp. gr. of $1.65 \sim 1.70 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$; a glazing thickness of $0.2 \sim 0.4 \text{ mm}$; and a sintering temperature of $(1130 \pm 20)^\circ\text{C}$. The study of glittering glaze centered on its composition and influencing factors and prescription. The prepared Ceramic glaze as a vivid shade was smooth and beautiful. With handy technology, its prospect of application is cheerful.

Keywords red glaze, blue glaze, green glaze, glittering glaze