

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

中温锰红釉的制备

The development of manganese aluminum red glaze under high
temperature

学 号： 201030451334

姓 名： 余媛颖

所 在 系： 工程系

专业班级： 无机非金属材料工程（3）班

指导教师： 况慧芸

完成日期： 2014. 5. 23

摘要

目前，红色陶瓷色料主要有铬铝红、铬锡红、硒镉红（低温用），高温硒镉红包裹颜料及锰红。铬铝红与铬锡红主要用于釉中着色。高温硒红颜料与锰红在高低温坯体中均可获得较好的着色效果。前者呈色鲜艳，红色度较纯正，但成本太高，大生产中除少量用于高档瓷泥着色外，一般坯体着色中很少应用。而锰红色料成本较低，仅为前者的十分之一，但着色力偏低，色相偏紫的缺点。

本实验研究的课题主要是通过对颜色釉配制技术的研究，研制烧成温度 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1280^{\circ}\text{C}$ 氧化气氛烧成的锰铝红釉，适于在学校的箱式电阻炉中烧成。在本实验中，首先确定使用高温透明釉为此次实验所用的基础釉，以便色料的呈色效果不受基础釉的影响，再通过改变色料中磷酸锰和氢氧化铝用量之间的比值、矿化剂的用量、色料煅烧的温度、煅烧过程中的保温时间，制得颜色鲜艳釉面光滑的锰红色釉。

最后确定色料中磷酸锰（37%）、氢氧化铝（58%）、氟化钠（2%）、氯化钙（2%）、硼砂（1%）时煅烧 1100°C ，保温20min， 1200°C 温度下烧成效果最佳。

关键词：颜色釉 透明釉 色料 固溶体 酸处理

Abstract

At present, the red ceramic pigment mainly chromium aluminum red, Ge Xihong, cadmium sulphselenide red (low temperature), cadmiun selenium red package and manganese red pigment. Chromium aluminum red and Ge Xihong is mainly used in colored glaze. High selenium red pigment and red manganese can be found in the high and low temperature in the green body obtained better effect of coloring. The former was bright colors, red is pure, but the cost is too high, the production with the exception of a small used for high-grade porcelain clay colored, rarely used in general body coloration. Manganese red material cost is very low, only 1/10 of the former, but the tinting strength is low, the disadvantages of partial purple hue.

The experimental study is mainly through the study of color glaze preparation technology, development of sintering temperature of 1200 °C ~ 1280 °C oxidation atmosphere sintering manganese aluminum red glaze, suitable for box type resistance furnace in the school's firing. In this experiment, first determine the basic glaze using high-temperature transparent glaze used for the experiments, so that the pigment color effect is not affected by the basic glaze, and then by changing between manganese phosphate and aluminum hydroxide dosage ratio of pigment, mineralization agent, pigment calcination temperature, calcination time, make bright color smooth glaze manganese red glaze.

The manganese phosphate pigment(37%), aluminum hydroxide (58%), sodium fluoride (2%), calcium chloride (2%), borax (1%) , calcined at 1100 °C , heat preservation 20min , 1200 °C firing effect best.

Keywords: color glaze transparent glaze pigment solid acid treatment

目录

摘要	I
Abstract	II
1 前言	1
2 文献综述	2
2.1 锰红釉的发展	2
2.2 相关工艺资料	7
2.3 色料的作用	7
2.4 颜料的分类	8
2.4.1 陶瓷颜料可按使用方法分类	8
2.4.2 陶瓷颜料按矿物相的分类方法	8
2.5 陶瓷颜料制造	9
2.5.1 原料的加工处理、配料、混合	9
2.5.2 颜料合成	9
2.5.3 细碎、洗涤与包装	10
2.6 陶瓷原料的测定分析	10
3 实验	12
3.1 研究目标及方案	12
3.2 实验仪器与设备	12
3.3 实验原料	12
3.3.1 原料的选择原理	12
3.3.2 实验用原料	12
3.3.3 各种原料在釉中的作用	13
3.3.4 原料的选择	15
3.4 实验步骤及流程图	16
3.4.1 实验步骤	16
3.4.2 工艺流程	16
3.5 工艺控制	17
3.6 釉料配方实验	17
3.6.1 基础透明釉	17
3.6.2 基础透明釉中加入色料	18
3.7 色料煅烧的温度制度	23
3.8 釉料的烧成制度	24
4 结果分析与讨论	25
4.1 着色剂含量对色料颜色的影响	25

4.2	色料中锰铝比对色料颜色的影响·····	25
4.3	矿化剂的加入量对颜料的影响·····	27
4.4	煅烧温度对颜料的影响·····	27
4.5	保温时间对色料颜色的影响·····	28
4.6	烧成温度对釉面颜色的影响·····	29
4.7	色料用量对釉面呈色的影响·····	29
5	结论·····	31
6	经济分析·····	32
6.1	单位样品的原材料成本核算·····	32
6.2	能耗、水电设备折旧·····	32
6.3	税收与利润·····	33
7	致谢·····	34
8	参考文献·····	35

1 前言

红色料一直是陶瓷工作者的研究重点，在陶瓷制品装饰中具有十分重要的地位，其研究应用已具有千百年的历史。在现代生活中，这些体现热烈、向上格调的红色装饰材料更受人们的青睐。近十几年来，新型红色陶瓷色料不断出现，且色彩越来越接近于纯正的亮红色。

目前，高温红色陶瓷色料主要有铬铝红、铬锡红、锰红、钴镁红及包裹色料。通过 XRD 测试分析表明，铬铝红为尖晶石型结构，铬锡红为锡榴石型结构，锰红为刚玉型结构，钴镁红属于斜顽辉石型结构。铬铝红和铬锡红主要用于釉中着色，钴镁红为釉上色料，高温红红色料与锰红在高低温坯体中均可获得较好的着色效果。虽然红色料的种类很多，但大多数含有有毒元素或性能不稳定，并且有利于提高色料高温稳定性的包裹技术也需要进一步提高其包裹率。

本课题主要研制在景德镇 1200℃~1280℃氧化气氛窑炉内烧成的锰红釉，适合艺术陶瓷装饰用。锰红釉的呈色，主要是由于着色离子锰离子分散于刚玉晶格中而发色。

实验过程中，先调配出高温基础釉（透明釉），然后在最优的基础釉中加入适量锰红色料进行系列实验，并控制好釉浆比重、釉料细度、施釉厚度。

本实验样品在高温氧化气氛窑炉中烧成。实验完全贴近实际生产，具有很好的开发应用价值。

2 文献综述

2.1 锰红釉的发展

红釉的出现可以追溯到北宋初年,但真正纯正、稳定的红釉是明初创烧的鲜红;到嘉靖时,又创烧了以铁为呈色剂的矾红;宣德时烧制出了祭红。鲜红为高温色釉,矾红为低温色釉。红釉的种类很多,除鲜红外,由已浓淡而演变为各种不同的品种。深者有宝石红,朱红、鸡血红、积红、抹红等。抹红带黄色的又叫杏子衫,微黄的又叫珊瑚釉,此外还有桔红和枣红。淡的一般称粉红,带灰色的叫豇豆红,灰而又暗的叫乳鼠皮;胭脂红也是粉红的一种。粉红中最艳丽的叫作美人醉。

中国陶瓷艺术源远流长,千百年来在众多色彩斑斓的瓷器中唯独没有大红色高温红釉瓷,这是因为红色釉不耐高温,烧制非常困难,被喻为千窑一宝十窑九不成之说,因此烧制大红釉成为世界史上一道千古难题,更是历代能工巧匠们的梦想。2006年8月厦门日源实业成立的大红釉烧制攻关小组终于攻克了因烧制困难,成品率极低的难题,价格大副下降成为中国红釉一支异军。我国人民的欣赏习惯,常以红色代表吉祥、富贵,被誉为“千窑一宝”的红釉瓷,也以其特有的民族风格,成为世界陶瓷史上一颗闪耀着夺目光辉的明珠。

中国的瓷器自早期开始,便是以颜色釉装饰为其特征,特别是以氧化铁为着色剂的青釉,曾独霸天下数百年。这是由于受当时技术条件所限,人们无法从制瓷原料中将铁质除尽。而当青釉瓷器出现四百年以后,到了隋代,我国北方窑场终于成功地烧出了白釉瓷器,才最终结束了青瓷一统天下的局面。其后当绚丽斑驳的唐三彩陶器问世后,又进一步丰富了陶瓷的装饰风格。宋代是我国瓷业全面蓬勃发展的时期,也是各种颜色釉争奇斗妍、光辉灿烂的时代,特别是当钧窑烧出灿若晚霞的铜红窑变釉后,更为我国陶瓷美学开创了一个新境蜀。它使高温颜色釉本身取得了独立的美学价值,已不再仅仅是器物的保护层。

所谓颜色釉,指的是釉料的装饰颜色,在制作无色透明釉料的时候,加入某些金属氧化物作为着色剂,在高温下就会呈现色彩缤纷的釉色。如我国传统颜色釉中,以铜的氧化物为着色剂,就能烧出祭红、鲜红、宝石红、牛血红等鲜艳夺目的红釉;以铁的氧化物为着色剂,又能烧出如豆青、粉青、天青、梅子青等“千峰翠色”的青釉;而以钴为氧化物的着色剂,则烧出霁蓝、宝石蓝等美丽动人的蓝釉。同一种金属氧化物由于在釉内含

量的不同,温度与烧成气氛有别,以及釉中其它化学成份组成的差异,又能呈现出众多不同的色彩。例如同样是以铜为着色剂,在氧化气氛中就呈现绿色,而在还原气氛中却呈现红色。唐代长沙窑青瓷上那种绿色花纹,便是铜在氧化气氛中的结果。北宋晚期,河南禹县的钧窑窑工,在 1300°C 的高温下创造了一种强烈的还原条件,又使铜呈现出红色,这就是举世闻名的“钧红”。钧红呈色虽属于红釉范畴,但严格说是在具有蛋白石般光泽的青色釉面上,杂以红色、紫红色,或深、或浅、或呈斑块状、或是放射状,并非通体红色。但是钧红的烧制成功,仍是一个十分了不起的成就,它对后来陶瓷发展产生了深刻影响,并为元、明、清高温颜色釉瓷器的发展奠定了坚实的基础,也使钧瓷成为历代传世珍宝。曾有人用“夕阳紫翠忽成岚”来形容钧瓷变幻莫测的美,也有人说:即使对陶瓷器毫无兴趣的美术爱好者,如果看见钧红,也会忽然变成了陶瓷爱好者。至今当地民间还流传着“钧和玉比,钧比玉美”、“黄金有价钧无价”、“纵有家产万贯,不如钧瓷一片”的说法。

浑然一色的铜红釉瓷器,是在元代景德镇烧制成功的,此时在红釉瓷器上已经不再见到钧窑器物上那种红蓝相间或红中闪紫的色彩,取而代之的是一种纯净的朱红色。1974年江西景德镇市郊凌氏墓出土了两件红釉瓷俑,两俑身着宽袖袍服,头戴官帽,双手执笏拱立,除脸部、手和笏板饰青白釉外,衣履均为红色。虽然瓷俑身上的红色有些红褐不匀,红色也不够鲜艳美丽,但它毕竟是我国制瓷史上首先出现的纯正红釉。从墓志铭上可知,瓷俑的烧造年代至迟应在元代至元四年(1338)以前,它标志着元代景德镇制瓷工艺的进一步成熟。从此红釉瓷器能够自成体系,它与青釉、蓝釉等颜色釉末产成为我国颜色釉瓷中的奇葩。如果说元代的纯红釉还处在创烧阶段,那么明代的红釉器就已红完全成熟了。特别是永乐年间景德镇御窑厂烧造成功的鲜红釉,色调纯正,釉厚如脂,《景德镇陶录》称“永乐鲜红最贵”绝非过誉之词。宣德红釉比永乐鲜红更胜一筹,它虽没有永乐红釉鲜明温润,但红中稍带黯黑,红而不鲜,更显得静穆和凝重。又由于釉色中闪耀出如红宝石一样的光泽,耀眼夺目,所以又称为“宝石红”,《景德镇陶录》因此有“宣窑”以“鲜红为宝”之说。

在景德镇流传着这样一个美丽的传说。明宣德年间,有一天皇帝穿着一身红袍,偶然从一件白瓷旁边走过,突然发现白瓷被染成红色,格外鲜艳夺目,于是皇帝传下圣旨,命令御窑厂马上烧出这种红色瓷器。然而由于铜红的呈色极不稳定,在烧制中对窑室的气氛又十分敏感,稍有变异便不能达到预期的效果,有时一窑甚至几窑才能烧出一件通体鲜红的产品,所以要得到比较纯正的红釉十分不易。正当窑工们屡烧不成眼看限期已到,就要大祸临头时,其中一位窑工的女儿得到神仙托梦,要她投身熊熊

燃烧的窑炉之中,以血染瓷便可成功。于是她成人不行,投身入窑,只见一团炽烈的白烟腾空而起,满窑瓷器皆成红色。这个传说虽极富传奇色彩,但如此悲壮的故事,充分说明红釉烧之不易,后人遂以“祭红”命名宣德时期的一种特殊红釉器,即以此纪念这位传说中的烈女。

祭红别名“霁红”,是中国传统红釉器中的佼佼者,其釉面的特点是,红不刺目,鲜而不过,釉不流淌,裂纹不出。清高宗乾隆在《咏宣窑霁红瓶》一诗中称誉道:“晕如雨后霁霞飞,出火还加微灸工。世上朱砂非所拟,西方宝石致难同。插花应使花羞色,比画翻嗤画是空。”

明代永乐、宣德时期的红釉器之所以超越前代而独树一帜,一方面是窑工们在长期实践中,找到了釉料配制的正确比例,掌握了烧制红釉瓷的恰当火候;另一方面也与朱元璋曾在洪武三年颁布“以红色为贵”的规定有关(《明史·礼志》),虽然在传世或出土的洪武器里,纯正红色的红釉器较少见,但却大量出现了用铜红在釉下绘出花纹图案的器物,即陶瓷史上著名的釉里红器,在红釉器的大家族中,也算得上一枝独秀。永乐时期朱棣皇帝虽普一度崇尚白色,但后期他仍以红色为贵,例如在景德镇明代御窑厂遗址中,发掘出永乐前期地层内98%以上器为甜白瓷,红釉器甚为罕见,而永乐后期地层中的红釉却猛增,约占总数的四分之一以上,这些都充分说明了永乐前后宫廷色尚的变化。

自明代宣德以后,由于铜在高温下烧造工艺标准难于掌握,所以逐渐失传,终明一代再没有得到恢复。红釉瓷器是皇室祭祀先、天地的重要祭器,如《大明会典》“器用”一章中叙及祭祀用器时曾提到:“洪武元年,多以金造……,二年祭器皆用瓷……。嘉靖九年,朝廷规定四郊各陵瓷,圆丘青色,方丘黄色,日坛赤色,月坛白色。”这是以青、黄、红、白四色象征天、地、日、月,因此缺少其中任何一色,祭祀将无法进行。而此时鲜红的高温铜红器已不能烧造,所以,嘉靖时期只好改用“矾红”代替,文献上也曾记载说:“鲜红土,未详出何地,烧炼做红器,正、嘉间断绝,故嘉靖二十六年,因上取鲜红器,制难成,御史徐绅疏请以矾红代。”矾红是以铁为着色剂的釉上低温红彩,釉面无论光泽明亮的程度,还是滋润柔和的感觉,都不如铜红的效果,而且矾红彩的釉面极容易剥落,所以价值远不如铜红器那样高。它唯一可取的是在烧造上比较稳定,容易控制,成品率高,其中如“枣皮红”乃是嘉靖红釉的一个著名品种,它风格别具,自嘉靖以后明清两代都曾大量烧制。

清代是我国陶瓷的黄金时代,此时各种颜色釉已是品种繁多,琳琅满目,应有尽有。甚至同一种釉色也能烧出不同的色调,如蓝釉有天蓝、洒蓝、霁蓝之分,青釉有粉青、豆青、东青之别。此外,还有集各种色釉于一器、变化莫测的“窑变”花釉,以及鳝鱼青、鳝鱼黄、蟹甲青、蛇皮绿、

茶叶末等铁质结晶釉。康熙年间还恢复了失传二百多年的高温铜红釉，而且名品迭出，如郎窑红、豇豆红、霁红等，不胜枚举，充分体现了此时景德镇窑工们对各种金属氧化物呈色规律的熟练掌握和高超的制瓷技艺。

郎窑红指清代康熙时景德镇御窑厂的督陶官郎廷极署窑务时烧造的一种高温铜红釉。其釉色好似初凝牛血一般鲜红浓艳，并有一种强烈的玻璃光泽，光亮夺目，极尽绚丽灿烂。在西方通称为“Sang de boeuf”，它可与饮誉中外的明代宣德“宝石红”并驾齐驱。郎窑红有一个显著的特征，就是釉的流动性极大，其口边一圈因釉薄而呈白色。通体釉面除开有大片裂纹外，还有许多不规则的细小牛毛纹显现，垂流部分更是色浓釉厚，但它们恰好中止在底足周围，整齐如削，决不流过，这些都形成郎窑红的一种独特风格。基于这些特征，在文物界有所谓“脱口垂足，郎不流”的说法，也成为鉴别真伪郎窑红的一条重要依据。由于郎窑红的釉料制作和烧成温度极难掌握，所以在景德镇流传有这样一句话：“若要穷，烧郎红。”这也是郎窑红之所以名贵的原因之一。清人许谨斋曾有一首诗赞美郎窑红早：“宣成陶器夸前朝，……迺来杰出推郎窑，……雨过天青红琢玉，贡之廊庙光鸿钧。”（《戏呈紫衡（郎廷极之字）中丞》）诗中所言的“红琢玉”就是指郎窑红而言，“贡之廊庙”则说明当时郎窑红器物曾从内廷专用。结合郎窑红的传世之物，也不难看出，如观音尊、棒捶瓶、穿带瓶、胆式瓶、梅瓶、僧帽壶、高足杯等，无论其造型、釉色皆鲜红浓艳、雍容华贵、气度非凡，应该都是宫中陈设之物。

郎窑红的烧制成功使红釉瓷器的烧制在清代又一次出现了繁荣兴旺的盛况，除郎窑红外，还有许多名品种。陈浏（寂园叟）在其《陶雅》一书中曾列举当时的红釉品种有十多种之多，它们或因其形色近似某种事物，而名之为“鸡血红”、“生血红”、“豇豆红”、“桔红”、“宝石红”、“珊瑚红”、“胭脂红”等；或因其制作方法不同而名之为“铜红”、“抹红”、“吹红”、“矾红”等；或以其使用性能而命名为“祭红”；或以其烧造的主管人使隐患如“郎窑红”等等；真是五花八门。在这些著名的红釉中，一种比郎窑红更为名贵的高温铜红釉，即康熙朝的“豇豆红”也熠熠生辉。

豇豆红在色调上与郎窑红那种有如牛血一般浓艳的红色正好相反，它是一种浓淡相间的浅红色，素雅清淡，柔和悦目，因红釉中多带有绿色苔点，颇似红豇豆的颜色，故得此名。此种釉色本是烧制过程中的变化所致，然而绿色斑点在浑然一体的红釉中，却也别具情致。它们有的在匀净的粉红色中泛出深红的斑点，有的则在浅红色中现出绿斑，颇有“绿如春水初生日，红似朝霞欲上时”（清人洪亮吉诗）的奇观。豇豆红的釉色有上、下、高、低之分，釉色通体一色，洁净无瑕者名为“大红袍”或“正红”；而

含有深浅不一的绿色斑点,就是“豇豆红”,还有人称之为“美人醉”;色调再浅些的被称为“娃娃脸”或“桃花泛”,它虽不如深者美艳,但也有幽雅妖嫩之态;再次者色调或者更浅,或有晦暗浑浊,就名为“乳鼠皮”或“榆树皮”。一种红釉竟有如此变幻莫测的色调,称得上千古之奇了。

豇豆红在欧洲有专名为“Peach Bloom”(桃花红)。它之所以蜚声瓷界,珍贵无比,一方面是由于其釉色如婴孩双颊微赤,美人初开笑颜;或红似海棠花初放,桃花绽开;或如早霞朦胧,旭日东升,富有无限诗意。另一方面也由于烧成条件极难掌握,是铜红釉中最难烧的一种。根据目前科学分析和显微观察的结果表明,烧制豇豆红必须重叠挂釉两三层,它即需使用还原焰煅烧,还要适当放入一些富于氧气的空气,方能出现那种复杂微妙的绿色或桃红色,可说是巧夺天工。豇豆红仅见康熙一朝烧有此品种,而且是专供宫廷御用之器。目前传世吕中绝无大器,主要以文房用具为主,如菊瓣瓶、柳叶瓶、太白尊、石榴尊、笔洗、印盒等,器物底部均书“大清康熙年制”青花款,所以更为珍奇。

“郎窑红”是我国红釉中色彩最鲜艳的一种,“豇豆红”则是铜红釉中最为名贵的一种。这些釉器均在清代烧制成功,结束了明代以来近二百年红釉器哀落的局面,可谓功在千秋,从此我国陶瓷的彩釉装饰出现了更加繁荣的局面。

釉中彩又名高温快烧颜料。是20世纪70年代发展起来的一种新型陶瓷装饰材料和方法。这种陶瓷颜料的熔剂成分不含铅,是在陶瓷釉面上进行彩绘后,在 $1060\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 下快速烤烧而成。在高速快烧的条件下,制品釉面软化熔融,使陶瓷颜料渗透到釉层内部,冷却后釉面封闭,颜料便自然地沉在釉中,具有釉中彩的实际效果。这种装饰方法不仅降低了釉对彩料的侵蚀,而且还不受产品烧成气氛等的影响,故彩料的品种增多,克服了釉下彩因彩料品种不多,画面和色调不如釉上彩丰富的局限性。另外,釉中彩有釉面的保护,提高了画面的耐酸碱性和磨损性能,从而解决了陶瓷的铅、镉溶出。釉中彩颜料因其烤烧温度介于釉中彩颜料和釉下彩颜料之间,因而又称为中温颜料。

釉中彩之所以能日益发展,是因为它不仅兼有釉上彩和釉中彩的优点,而且又弥补了它们的不足。与釉下彩相比,釉中彩的烤烧温度低,颜色丰富,装饰方法简单,成本低,便于实现机械化生产;与釉上彩相比,釉中彩提高了制品画面的耐机械磨损能力和抗化学腐蚀能力,而且画面光润柔和。最重要的是,釉中彩解决了一个长期以来一直困扰着我们的问题,就是铅镉等有毒重金属的溶出问题。

随着生活水平的提高和科技的发展,人们对影响自身健康的问题越来越关注,反映到陶瓷装饰上,就是对铅镉溶出量的要求越来越严格。有消

息说, 美国和西欧将要修改陶瓷进口标准, 对铅镉溶出量的要求将进一步提高到接近于零的标准。因此, 为适应市场的需求, 必须从根本上解决有毒金属的溶出问题。

从目前的釉中彩颜料品种看, 冷色调比较齐全, 且发色稳定, 能耐 1200°C 以上的高温。不足之处在于暖色调品种少, 而且到 1100°C 以上时颜料便开始分解, 色调变浅, 甚至无色。这一问题的存在影响着釉中彩的装饰效果。基于这一情况, 我们对釉中彩锰红颜料进行了深入研究, 以期得到一种稳定的暖色调颜料。

2.2 相关工艺资料

陶瓷颜料是指在陶瓷制品上使用的颜料通称, 它包括釉上釉下以及使釉料和坯体着色的颜料。它是以色基和熔剂配合制成有颜色的无机陶瓷装饰材料。色基是以着色剂和其它原料配合, 经煅烧后而制得的无机着色材料。着色剂是使陶瓷胎、釉、颜料呈现各种颜色的物质。

颜色釉简称色釉。在无色透明釉或乳白釉料中引入适量的颜料, 即为色釉, 它是陶瓷制品简便而廉价的装饰方法。我国历代的色釉装饰占有相当重要的地位。

颜色釉常以自然界的景物、动植物命名, 如天青、豆青、梅子青、孔雀绿、鹧鸪斑等。也有按用途、产地等命名的, 如祭红、祭蓝、广钧、宜钧等。若器物通体一色者为单色釉, 多色相间者为花釉。

按釉的成熟温度可分为低温色釉和高温色釉两大类。低温色釉是指在 1000°C 左右烧成的以硅酸铅为基础或以硼-硅-碱质熔块为基础的易熔釉。传统的高温色釉是指 1250°C 以上烧成的石灰釉或石灰-碱釉为基础的釉, 现代高温色釉多以长石釉为基础。

按釉的呈色机理不同, 可分为离子着色, 胶体着色与晶体着色三大类。一般陶器用低温颜色釉, 而瓷器则用高温颜色釉。

陶瓷绝大多数装饰方法都依赖陶瓷颜料来提高装饰效果, 陶瓷颜料品种越多, 色阶越全, 质量越好, 其装饰效果越明显。因此, 陶瓷颜料是陶瓷装饰的重要材料, 对陶瓷颜料进行研究是发展陶瓷装饰的重要工作之一。

色料: 色料也称颜料或彩料, 是以色基和熔剂或添加剂配制成的粉状有色陶瓷用装饰材料。颜料=色基+熔剂色基为发色物质和其它原料。熔剂为低熔点的硅酸盐物质。

2.3 色料的作用

1、坯体着色: 将色剂和坯料混合, 使烧后坯体呈现一定的颜色。

2、釉料的着色：用色剂和基础釉料可调配各种颜色釉和艺术釉。

3、绘制花纹图案：大量用于釉层表面和釉下进行手工彩绘，也可用作贴花纸、丝网印等。

2.4 颜料的分类

2.4.1 陶瓷颜料可按使用方法分为：

釉上颜料 釉下颜料 釉中颜料

简单来说以釉为界；在釉下面的为釉下。在两层釉中间的为釉中。在釉的上面得为釉上。

2.4.2 陶瓷颜料按矿物相的分类方法

①简单化合物类型颜料

这一类颜料是指过渡元素的着色氧化物、氯化物、碳酸盐、硝酸盐以及氢氧化物。此外，一些铬酸盐（如铬酸铅红）、铀酸盐（如铀酸钠红）、锑酸盐（如拿破尔黄）、硫化物、硒化物等也归属于这一类。

②固溶体单一氧化物类型颜料

着色氧化物或其相应盐类常可以与另一种耐高温的氧化物化合（固溶）而形成稳定的固溶体。形成这类颜料的条件是这两种氧化物必须能够形成稳定的固溶体。而形成稳定的固溶体的条件并不需像形成连续置换型固溶体那样苛刻。属于这一类型的陶瓷颜料有刚玉型的锰桃红、刚玉型铬铝红、金红石型铬锡紫丁香紫与铬钛黄等。

③尖晶石型颜料

这类颜料的化学通式为 AB_2O_4 或 $AO \cdot B_2O_3$ 。当 A 与 B 不是 1:2 时，则为不完全尖晶石，如 $CoO \cdot 2.5Al_2O_3$ 。而当 B 为四价金属离子而 A 为二价离子时，构成类似尖晶石，如 $2ZnO \cdot TiO_2$ 。而同一类型的尖晶石或不同类型的尖晶石可以形成固溶体而构成所谓复合尖晶石，如 $(Co, Zn)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$ 。

属于尖晶石类型的颜料有：铬铝锌红 $[ZnO \cdot (Cr, Al)_2O_3]$ 、锌钛黄 $[2ZnO \cdot TiO_2]$ 、孔雀蓝 $[(Co, Zn)O \cdot (Cr, Al)_2O_3]$ 等。

④钙钛矿型颜料

这类颜料是指以钙钛矿 $CaO \cdot TiO_2$ 或钙锡矿 $CaO \cdot SnO_2$ 为载色母体的颜料。例如 Cr_2O_3 与钙锡矿固溶形成铬锡红颜料，用 X-衍射鉴定时，只表现为钙锡矿母体的衍射特征。

⑤硅酸盐类型颜料

这类颜料有两种构成形式。一种是着色氧化物与硅酸盐矿化物母体形成固溶体；另一种是着色氧化物参与形成硅酸盐化合物。

2.5 陶瓷颜料制造

陶瓷颜料的品种繁多，各种类型的颜料制造方法是不相同的。甚至同种颜料也可用不同方法来制造。因此，这里只是颜料制备的一般工艺知识。颜料的制备工艺流程主要有下面几个主要步骤：

配料→混合→煅烧→洗涤→粉碎→烘干

2.5.1 原料的加工处理、配料、混合

陶瓷颜料所用的基本原料随颜料种类及制备方法的不同而不同，除一些传统颜料用天然着色矿物原料外，大多为化工原料。对原料纯度的要求是随颜料种类、生产方法与质量要求而定的，通常使用工业纯与化学纯，来保证原料质量的稳定。

陶瓷颜料用的原料一般分成色基、载色母体与矿化剂。色基是颜料中能发色的原料，常用的有着色氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐与氯化物。有时也用磷酸盐、铬酸盐、重铬酸盐、钒酸盐等着色盐类。载色母体通常是无色氧化物、盐类或固溶体。矿化剂常为碱金属氧化物、碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物、硼酸、硼酸盐、氟化物、钼酸铵、钼酸钠等。使用哪种矿化物取决于颜料种类与制备方法。

原料在使用前需经过粉碎。粉碎设备中与原料接触的部件不宜用铁质材料，以免铁粉渗入。此外，也要防止各原料之间的互相污染，放置时不能落入灰尘，以免影响颜料的色泽、发色均匀性及鲜艳性。粉磨设备常为高铝瓷衬球磨机与高铝瓷质研磨体粉碎，因而粉碎与混合可以同时进行，混合分湿法和干法两种工艺操作，均以粉料进行。为保证配料混合分布均匀，通常要求色基原料全部通过 180 目筛，载色母体与矿化剂原料的细度控制在 120~160 目筛。在配料中使用水溶性原料时，则宜用干球磨混合，原料含水率要小于 0.3%。湿混时可加少量 NaOH 和 Na_2CO_3 来加速沉淀。若配料组成中含有重铬酸钾或硼酸，则可先使其溶于少量热水中，再将其余混均匀的原料加入其中，拌匀烘干后研碎混合均匀。

2.5.2 颜料合成

混合料经干燥后在坩埚中进行混合，煅烧是制备颜料的重要工序，煅烧温度、保温时间、烧成气氛随颜料种类与配方而定的。颜料煅烧温度一般在 1400℃ 以下，为稳定呈色，有时要进行 2~3 次复烧，但不宜烧成结

实硬块。烧成气氛视颜料的品种而定,多数采用氧化焰。此外,大多数颜料煅烧常在倒焰窑、推板窑、梭式窑及电炉中煅烧合成。

2.5.3 细碎、洗涤与包装

煅烧后的色料烧块要进行细碎。每种色料都有它最佳呈色细度范围,一般平均粒度在 $3\sim 10\mu\text{m}$ (不同制品,有不同的要求,细度也就不同)。粉碎不足时会因粒度不均而难于使用,以及缺乏遮盖力致使烧成后成斑点状。色料则呈色不均匀,随着细度的增加发色能力增强。但粉碎过度细如尘埃,则不能充分熔合于釉中而成为发生滚釉的原因,呈色能力也会下降,尤其是包裹色料,粉碎的太细发色能力会大大降低。

煅烧后色料粉碎之后为了除净所有的可溶性物质,根据要求必须经稀盐酸或稀硝酸进行酸洗,酸洗后用温水或冷水进行反复洗涤,以除尽所有的可溶性物质。若残留有可溶性盐类会使呈色出现深浅不均的现象,严重者会导致色脏的缺陷。使用铬酸盐的色料必须用热水洗,如剩有可溶性的铬酸盐,则在铬色的周围出现深浅不匀。如不将硼酸盐除净,将在色上产生薄膜。洗涤后的颜料烘干打粉过筛以备下次使用。

除了固相法制备陶瓷颜料外,常见的还有液相法和水热法。液相法是将可溶性盐溶于溶液中,经过充分搅拌、反应、沉淀、分离、干燥、煅烧等过程,从而获得色调均匀、着色力强的陶瓷颜料。与固相法比较,液相法的最大特点是合成温度低,色调均匀,着色力强。究其原因是液相混合为均相混合,且原始颗粒小,比表面积大,即表面能高化学反应充分所致。

水热法也是将可溶性的盐按照配方比例称量好,放置水中经过充分的搅拌反应,再放入高压反应釜中进行水热反应或水热处理。反应和处理结束后,将高压釜的高压阀打开让水煤介质快速汽化,即可得到干燥的粉体颜料。由于水热反应和热处理是在高压釜中进行,釜中各部分的温度和压力是均匀的,所制得颜料质地均匀,颜料颗粒大小容易得到控制。

2.6 陶瓷原料的测定分析

本实验所制得的锰红色料是通过高温煅烧条件下锰和铝形成固溶体而显现出红色的,根据煅烧温度、原料成分比例等的不同所形成的固溶体的程度也有所不同,为了能测定所形成固溶体的量所以要将原料进行分析测定。

X射线物相分析法的应用范围仅限于结晶物质,在天然矿物中及人工合成固相物质中,绝大多数都是晶质的,对它们都可以进行利用X射线物相分析法鉴定。特别是对于那些化学组成类似而又经常难以获得呈单一显晶质状态的矿物,例如,对粘土矿物,晶体光学的研究方法和化学分析的

方法都难以得出满意的确切结果，而衍射分析法便成为鉴定它们的重要手段之一。在个别特殊情况下，如 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的同质二象变体——一水软铝石和一水硬铝石，X 射线物相分析法几乎成了区别它们的唯一可靠方法。但对于非晶态物质而言，由于在它们的内部结构中不存在长期有序，当 X 射线通过时，它们只能给出一两个相应于衍射最大值的模糊的衍射区，而不像结晶物质那样给出一系列明锐的衍射线，从而很难作出判断。

此外，X 射线物相分析法与各种化学上的分析方法不同，在分析过程中它不损耗样品，不破坏样品物质的晶格；同时，与热分析等鉴定手段也不一样，在实验过程中它不会导致发生相变，因此，样品在分析后还可以进行其他方法的研究。

3 实验

3.1 研究目标及方案

研究目标：通过对锰铝红釉的研制，掌握锰红釉的研制原理、制作方法与工艺技术参数。研制出烧成温度在 1200~1280℃、氧化气氛烧成的锰铝红釉配方。从理论和实践方面进行较为系统的研究，研制出艺术效果好，能用于产品开发的红釉。

实验方案：选用工艺技能较好、适合烧成温度 1200~1280℃ 的透明釉为基础釉。分别加入不同煅烧温度、不同锰铝比的色料，加以比较各种釉面的各种性能，以求得最优配方。

3.2 实验仪器与设备

实验用仪器与设备见表 3-1

表 3-1 实验用仪器与设备

Table3-1 The machimery and equipment of experiment

名称	型号	生产厂家	用途
电子天平	WP5002J	上海舜宇恒平科学仪器有限公司	称量
交频行星式球磨机	XQM-2X	南京科析实验仪器研究所	球磨
干燥箱	101-3	上海三发科学设备有限公司	干燥
箱式电阻炉	SX ₂ -10-13	宜兴市前锦炉业设备有限公司	烧成

除了需要上述仪器设备以外，还有烧杯、量筒、玻璃棒、研钵、药品勺、称量纸、试管刷、球磨罐、石膏模、小刀、修坯刀、砂纸、海绵等常用实验用品。

3.3 实验原料

3.3.1 原料的选择原理

本课题以市售原料为主，尽量选用适合景德镇传统瓷用原料，，同时在保证釉面质量的前提下选用符合要求且价格比较低廉的原料，降低化工原料及昂贵原料的用量，以降低成本。

3.3.2 实验用原料

本文所用的原材料如表 3-2。

表 3-2 实验用的原材料

Table3-2 The raw materials of experiment

名称	化学式	英文
钾长石	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	K-Feldspar
石英	SiO_2	Quartz
高岭土	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	kaolin
滑石	$3MgO \cdot 4SiO_2$	Burning talc
方解石	$CaCO_3$	Calcite
氧化锌	ZnO	zinc oxide
磷酸锰	$Mn(PO_4)_2$	Manganese phosphate
氢氧化铝	$Al(OH)_3$	Aluminum hydroxide
氟化钠	NaF	Sodium fluoride
无水氯化钙	$CaCl_2$	Calcium chloride
硼砂	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Borax

3.3.3 各种原料在釉中的作用

(1) 钾长石

长石是钾、钠、钡等碱金属或碱土金属的铝硅酸盐矿物，晶体结构属架状结构。其主要成分为： SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 等。长石族矿物在地壳中分布最广，约占地壳总重量的 50%。它们是一种普通存在的造岩矿物，其中 60% 赋存在岩浆中，30% 分布在变质岩中，10% 存在于沉积岩主要是碎屑岩中，但只有在相当富集时长石才可能成为工业矿物。

长石作为溶剂性原料在生产中起到熔融和融化其他物质的作用。在坯体中起到降低烧结温度，扩大烧成范围。在釉料中高温熔融形成粘稠的玻璃熔体，是碱金属氧化物（氧化钾，氧化钠）的主要来源，能降低熔化温度，有利于降低烧成温度。

钾长石融融温度范围为 $1130 \sim 1450^\circ\text{C}$ ，在陶瓷坯釉中作为熔剂使用，在釉料中也是形成玻璃相的主要成分。它有较宽的熔融范围，较高的熔融液相黏度和良好的熔融其他物质的能力。且随着温度的升高，它的黏度变小的速度比钠长石慢，能够更好地得到控制。

(2) 石英

石英作为瘠性料加入到坯体中不仅起到成型作用，对泥料的可塑性也起到调节作用，能降低坯体的干燥收缩和烧成收缩，防止坯体变形，在高

温也可以部分溶于液相中, 增加熔体的粘度。

SiO_2 是釉的主要成分, 可提高釉的熔融温度和黏度, 给釉以高的力学强度(如硬度、耐磨性), 提高釉的白度、透明性、化学稳定性、并降低釉的膨胀系数。另外, 釉料中石英的引入, 适当增加了 SiO_2 的含量, 乳浊效果更佳, 使釉面更加光润。

(3) 方解石

方解石、石灰石和白云石属于碱土金属的碳酸盐, 可用作溶剂原料, 方解石的主要成分为 CaCO_3 , 理论组成为 CaO 56%、 CO_2 44%。混有 Mg 、 Fe 、 Mn (8%以下) 等的碳酸盐。晶体呈菱面体, 有时呈粒状或板状。一般为乳白色或无色, 杂质污染时可呈暗灰、黄、红、褐色等, 玻璃光泽、性脆、硬度为 3, 比重为 2.6、分解温度 900°C 以上。

在配制坯料时, 方解石起瘠化作用, 加热分解后起溶剂作用, 会和坯料中的粘土及石英在较低的温度下起反应, 缩短烧成时间, 并能增加产品透明度, 使坯釉结合牢固, 在釉料中, 它能增大釉的折射率, 因此提高釉的光亮度, 改善釉的透度, 还能降低高硅釉的黏度, 提高釉的流动性和釉面光泽度, 对有些色釉可增强釉的着色能力, 但会使釉面白度降低。

(4) 高岭土

高岭土在制釉中使用较少, 主要提供 Al_2O_3 , 提高釉的硬度, 同时也能提高釉的白度。质纯的高岭土具有白度高、质软、易分散悬浮于水中、良好的可塑性和高的粘结性、优良的电绝缘性能; 具有良好的抗酸溶性、很低的阳离子交换量、较好的耐火性等理化性质。因此高岭土已成为造纸、陶瓷、橡胶、化工、涂料、医药和国防等几十个行业所必需的矿物原料。

(5) 氧化锌

氧化锌在釉中有较强的助熔作用, 降低高温釉的烧成温度, 对釉的力学强度、弹性、熔融性能和耐热性能均起到良好的作用, 还能降低釉的膨胀系数, 提高产品的热稳定性, 增加釉的光泽度, 白度增加釉的成熟范围, 提高釉的弹性。在扩大熔融范围的同时能够增加釉色的光彩。在含有 Al_2O_3 较高的釉料中加入氧化锌, 可提高釉面的乳浊性。因为氧化锌能与 Al_2O_3 生成锌尖晶石 $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体。在含锌乳浊釉中, Al_2O_3 能够提高釉面的白度和乳浊度。则可以提高釉面的光泽。

ZnO 在使用前必须煅烧, 其原因是: 1、减少烧成过程中的收缩; 2、减少因收缩而出现的秃釉和气泡等缺陷。

(6) 滑石

以滑石的形式引进 MgO , 它的耐火性大, 在高温釉中, 氧化镁可产生光滑、失透、奶油似的釉面, 有提高乳浊的作用, 而且在使用量较高时, 釉面也不易收缩, 可降低釉料的熔融温度和膨胀系数, 改善釉的弹性和热

稳定性，提高釉面白度。

纯洁的滑石外观呈白色，含杂质的一般为淡绿、浅黄、浅灰等色，具有珠乳光泽，特有的滑腻感，莫氏硬度为 1，比重 2.7-2.8。滑石加热时一般在 600℃左右开始脱水，600℃~1000℃结构水排除，变为顽火辉石。滑石一般用于制造各种滑石质工业瓷和釉。在瓷坯中加少量的滑石（1-2%），可以提高透明度和白度，并增加瓷中玻璃相的含量，提高致密度。在釉料中使用煅烧过的滑石粉料，以通过破坏滑石原有的片状结构，来达到避免烧成时由于产生各向异性，而引起的釉面开裂。

(7) 硼砂

B_2O_3 由硼砂引入， B_2O_3 是釉中的重要组分，是强助溶剂。 B_2O_3 能与硅酸盐形成低熔点的混合物，降低釉的熔融温度。低温时形成高粘度玻璃，温度升高，使釉熔体粘度降低，流动性增大，易于铺展成平整的釉面， B_2O_3 的加入能增大釉的折射率，提高光泽度，用量适当可降低热膨胀，用量过多，热膨胀反而增大，同时也降低釉的耐酸和抗水侵蚀能力。含 B_2O_3 量高时，釉面的硬度会随之降低，烧成温度范围变窄，且易起颜色扩散，含 B_2O_3 多的釉不适于长周期和明焰烧成。调整 B_2O_3 和 SiO_2 的相对含量可达到最佳坯釉适应性。

3.3.4 原料的选择

(1) 坯用原料

为了能更好展示釉的性能在此采用高白泥。因此实验所用的泥段为市售高白泥段，加入适量的水化浆，调节触变性和流动性等各种泥浆性能，然后，用石膏模注浆成型，干燥修坯。

(2) 釉用原料

锰红釉使用原料一般分为二类：（一）天然矿物原料（钾长石、石英、高岭土、方解石、滑石）等；（二）化工原料（ ZnO 、磷酸锰、氢氧化铝、氯化钙、氟化钠等）。

所用矿物原料化学组成见表 3-4，釉用化工原料见表 3-5。

表 3-4 矿物原料的化学组成

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	I.L	合计
长石	64.65	20.05	0.085	0.41	0.27	11.08	2.8	0.44	99.79
石英	96.60	0.11	0.12	3.02	-----	-----	-----	-----	99.85
高岭土	48.30	39.07	0.15	0.05	0.02	0.81	0.03	12.09	99.89
方解石	1.0	0.24	-----	54.66	0.22	-----	-----	43.04	99.16
滑石	60.44	1.19	0.14	3.10	29.02	-----	-----	5.32	99.21

表 3-5 釉用化工原料

Table3-5 The chemical material of glaze

名称	纯度级别	含量	产地
氧化锌	工业纯	$\text{ZnO} \geq 95\%$	景德镇
氢氧化铝	工业纯	$\text{Al}(\text{OH})_3 \geq 95\%$	天津
硼砂	化学纯	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \geq 99.5\%$	上海
无水氯化钙	工业纯	$\text{CaCl}_2 \geq 95\%$	天津
氟化钠	工业纯	$\text{NaF} \geq 95\%$	上海
酸式磷酸锰	分析纯	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \geq 99.7\%$	天津

3.4 实验步骤及流程图

3.4.1 实验步骤

- (1)将色料所需的原料按照比例称好；
- (2)将称好的色料放入预先准备好的干净干燥的研钵内，充分研磨半个小时；
- (3)研磨好的色料放入预先准备好的干净干燥的坩埚内，放入烘箱内烘半个小时；
- (4)将烘干的色料放入电炉中进行煅烧；
- (5)待色料自然冷却后取出，将色料倒入干燥的研钵内磨细；
- (6)用 1:3 的稀盐酸浸洗，再用清水漂洗至中性，烘干称重备用；
- (7)根据色料的多少按比例称好基础釉所需的各种原料；
- (8)将基础釉与事先称好的色料混合放到球磨罐中，并加入适量的水和球磨子，对称的放入行星式球磨机中进行球磨；
- (9)用筛子过滤刚球磨完的釉浆，装入杯中备用；
- (10)把预先准备好的干燥素坯用砂纸、修坯刀将表面修光滑，随后用湿海绵擦拭润湿，然后再进行上釉（本次实验上釉方法均采用浸釉）；
- (11)将上好釉的坯体放入烘箱中干燥，随后再放入电炉中烧成。

3.4.2 工艺流程

试样制备工艺流程见图 3.1

3.5 工艺控制

(1)在湿法球磨釉浆时，球磨时间的长短会影响釉浆细度，细度过细会导致釉浆粘稠、釉的熔体熔融温度降低，施釉过程中容易出现过厚的现象、

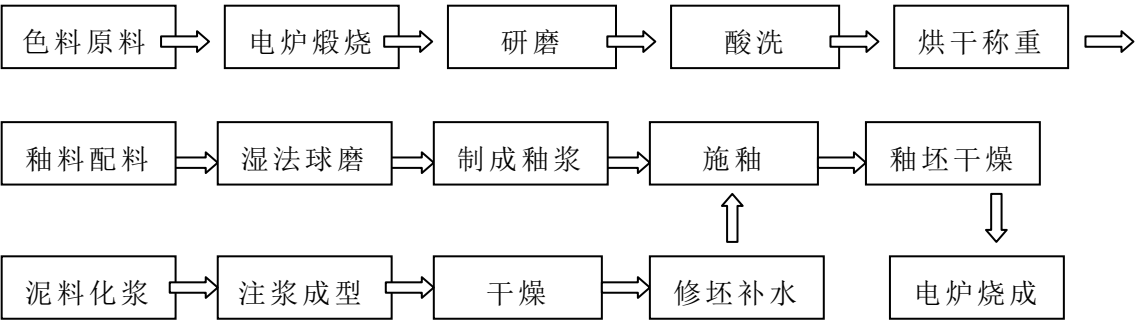


图3.1 工艺流程图

Fig3.1 Process craft

干燥过程中容易出现开裂、烧后缩釉。球磨时，料：球：水=1：1.5：1，球磨时间 20~30min，釉料细度为 250 目筛筛余 0.03~0.05%。

- (2)釉浆球磨完过筛时，筛网的目数要适宜，本实验釉浆过 120 目筛。
- (3)采用浸釉方法施釉。
- (4)坯体干燥过程中干燥速度不能太快，干燥温度 80℃左右，干燥过快会导致坯体开裂。
- (5)施釉厚度控制在 0.3~0.6 mm。

3.6 釉料配方实验

3.6.1 基础透明釉

选择原料的主要依据分别是以下几点:根据坯料烧结性能来调节釉的熔融性质；坯、釉的热膨胀系数、弹性模量相适应；坯釉化学组成相适应；釉料对釉下彩和釉中彩不致溶解和变色；合理地选用原料。经过实验调试，选用工艺性能较好、适合烧成温度 1200℃~1280℃的透明釉做基础釉。基础透明釉配方见表 3-6，烧后试样照片见图 3.2。

表 3-6 透明釉配方

Table 3-6 transparent glaze formula

编号	长石	石英	高岭土	滑石	方解石	ZnO
T1	45	28	8	2	10	2
T2	45	32	10	2	10	2
T3	48	28	10	2	10	2
T4	48	32	8	2	10	2



图 3.2 透明釉配方

Figure 3.2 transparent glaze formula

其中透明釉的 T2 配方所制的样品釉面整体性能较好，所以本实验采用此配方作为基础釉配方，其化学实验式见表 3-7：

表 3-7 T2 化学实验式

Table 3-7 The T2 my chemistry

编号	长石	石英	高岭土	滑石	方解石	ZnO
T2	45	32	10	2	10	2
$ \begin{array}{ccc} \left. \begin{array}{l} 0.653\text{K}_2\text{O} \\ 0.244\text{CaO} \\ 0.068\text{MgO} \\ 0.035\text{ZnO} \end{array} \right\} & 0.134\text{Al}_2\text{O}_3 & \left\{ \begin{array}{l} 0.727\text{SiO}_2 \end{array} \right. \end{array} $						

3.6.2 基础透明釉中加入色料

为了釉面烧成后能呈现出较好的颜色、经济分析能够划算，可以通过多方面的考虑，根据实验过程中所遇到的问题，再对色料配方进行一步步的调整与完善。通过查阅相关资料和参考理论知识得知影响锰红釉的呈色因素有很多，为了能更深层次的了解其影响因素及其影响效果，本次实验逐一对其进行对比实验。

1 色料中锰铝含量的比值对呈色的影响

为讨论其影响，故此次在不改变色料总量、矿化剂含量的前提下，改变磷酸锰与氢氧化铝的量观察效果，具体色料配方，见表 3-8，烧后试样

见图 3.3。

表 3-8 色料中锰铝含量的影响

	磷酸 锰	氢氧化 铝	氟化 钠	氯化钙	硼砂	煅烧温度\保 温时间	效果
A-1	12.5	35	1	1	0.5	1100℃\20min	釉面无红色， 且有斑点
A-2	16.5	31	1	1	0.5	1100℃\20min	釉面仍无红色 且略黄
A-3	18.5	29	1	1	0.5	1100℃\20min	白色釉面
A-4	20	27.5	1	1	0.5	1100℃\20min	仍无粉红色釉 面



图 3.3 色料中锰铝含量的影响

Figure 3.3 Effect of manganese content in aluminium pigmen

将酸洗水洗烘干后的色料分别称取 8.5 克放于 100 克基础釉中混合均匀，球磨半小时后，过筛，将事先预备好的素坯补水后进行上釉，烘干后备烧，本次的烧成温度统一采取查阅相关资料上显示的 1280℃。

2 釉料烧成温度的不同对釉面呈色的影响

由于之前的实验中采用 1280℃作为釉料的烧成温度没有一个配方呈现红色，故分析是否是由于釉料的烧成温度过高以至于色料的粉红色褪去，所以此次色料煅烧温度和保温时间统一采取用 1100℃、20min，烧成温度则在 1280℃的基础上逐步降低观察效果，具体修订配方见表 3-9，部分试样见图 3.4。

表 3-9 烧成温度的影响

Table 3-9 The influence of firing temperature

	磷酸锰	氢氧化铝	氟化钠	氯化钙	硼砂	烧成温度 (℃)	效果
B-1	18.5	29	1	1	0.5	1220	呈现较淡的粉红色
B-2	18.5	29	1	1	0.5	1200	釉面呈鲜艳的粉红色
B-3	16.5	31	1	1	0.5	1200	釉面未呈现红色
B-4	14.1	31.55	0.75	3.8	0.75	1200	釉面透明没有显现出红色
B-5	14.1	31.55	0.75	3.8	0.75	1160	呈现淡淡的粉红色
B-6	18.5	29	1	1	0.5	1160	釉面无红色



图 3.4 烧成温度的影响

Figure 3.4 The influence of firing temperature

3 色料煅烧温度对釉面呈色的影响

锰红釉的呈色主要是通过 Mn^{3+} 进入氧化铝晶格中形成固溶体从而发色的，只有在一定的温度下锰和铝才会形成刚玉型的固溶体，故此次讨论在同一保温时间、烧成温度条件下，不同煅烧温度下色釉的呈色效果，具体配方见表 3-10。

表 3-10 色料煅烧温度的影响

Table 3-10 Effect of calcination temperature pigment

	磷酸锰	氢氧化铝	氟化钠	氯化钙	硼砂	煅烧温度 (℃)	效果
C-1	14.1	31.55	0.75	3.8	0.75	1250	釉面无红色
C-2	14.1	31.55	0.75	3.8	0.75	1100	釉面通透无 红色

4 色料煅烧过程中的保温时间对色釉呈色的影响

在 Mn^{3+} 进入氧化铝晶格中需要一段时间,如果时间过短则会造成 Mn^{3+} 不能完全进入晶格内造成呈色不明显,故分别研究色料在煅烧温度 1100℃、烧成温度 1200℃ 相同的情况下,不同保温时间对釉面呈色的影响,具体配方见表 3-11。

表 3-11 色料保温时间的影响

Table 3-11 The effects of holding time pigment

	磷酸锰	氢氧化铝	氟化钠	氯化钙	硼砂	保温时间 (min)	效果
D-1	12.5	35	1	1	0.5	60	没有呈 现红色
D-2	18.5	29	1	1	0.5	60	之前的 粉红色 消失
D-3	20	27.5	1	1	0.5	60	出现橘 釉现象
D-4	18.5	29	1	1	0.5	40	仍无红 色釉面
D-5	20	27.5	1	1	0.5	40	泛黄现 象消失

5 色料在基础釉的用量对釉面呈色的影响

之前所有的配方中都是按文献中记载的 100 克的基础釉中添加 8~9 克的色料,为能更清楚了解色料相对于基础釉的用量对于釉面呈色的影响,故此次分别对之前的色料增加用量加入到基础釉中以观察釉面呈色,具体配方见表 3-12,烧后试样见图 3.5。

6 釉浆浓稠度对釉面呈色的影响

釉浆的浓稠度直接影响上釉时釉层的厚薄,在一定程度上,对坯釉适应性也有一定影响,釉层的厚度对釉层的附着也有一定的影响,有时釉的裂纹只生成在较厚的部分。所以薄的釉层对坯釉适应有利。但是釉层太薄

表 3-12 色料用量的影响

Table 3-12 Effects of the amount of the pigment

	磷酸锰	氢氧化铝	氟化钠	氯化钙	硼砂	色料用量 (g)	效果
B-2-1	18.5	29	1	1	0.5	15	釉面光滑 透明
B-4-1	14.1	31.55	0.75	3.8	0.75	15	釉面光滑 但无红色
B-5-1	14.1	31.55	0.75	3.8	0.75	15	釉面呈淡 粉红色



图 3.5 色料用量的影响

Figure 3.5 Effects of the amount of the pigment

容易发生干釉现象，因此，此次通过改变之前釉浆浓度较稀的配方以观察烧后呈色，具体配方见表 3-13。

表 3-13 釉浆浓稠度的影响

Table 3-13 Effect of the thick glaze

	磷酸 锰	氢氧化 铝	氟化钠	氯化钙	硼砂	色料用量 (g)	效果
B-2-1	18.5	29	1	1	0.5	15	显色不明显 呈现出淡淡 的粉红色釉 面
B-5	14.1	31.55	0.75	3.8	0.75	8.5	呈现出粉红 色釉面
B-4-1	14.1	31.55	0.75	3.8	0.75	15	

7 色料中矿化剂的用量对釉面呈色的影响

色料中的矿化剂起到使 Mn^{3+} 更加容易进入氧化铝晶格中，从而增加釉面呈色。故本次在确定锰铝用量的前提下改变各矿化剂的量，色料煅烧温度为 1260℃、保温 20min、烧成温度为 1200℃，观察烧后釉面呈色，具体配方见表 3-14，烧后试样见图 3.6。

表 3-14 矿化剂用量的影响

Table 3-14 The influence of mineralizer						
	磷酸锰	氢氧化铝	氟化钠	氯化钙	硼砂	效果
T-1	15	35	1	1	0.5	釉面光滑，呈现出粉红色
T-2	15	35	1	1	2.5	釉面光滑，但无红色
T-3	15	35	1	2.5	1	釉面光滑，有少于泛黄



图 3.6 矿化剂用量的影响

Figure 3.6 The influence of mineralizer

3.7 色料煅烧的温度制度

实验过程中具体的色料烧成制度见图 3.7。

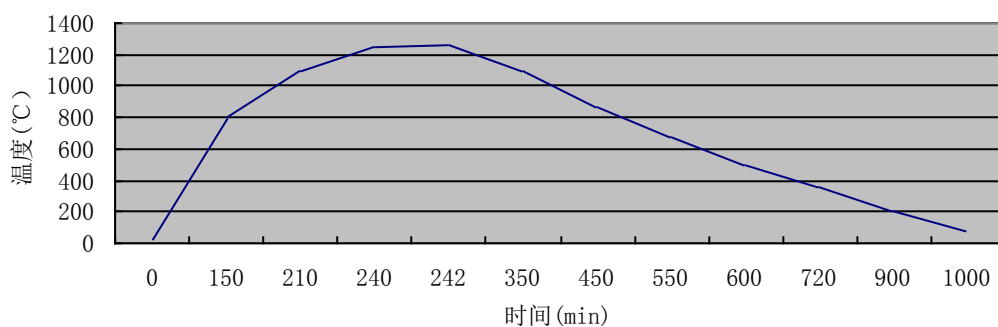


图 3.7 烧成曲线

Figure 3.7 profile of firing

本次实验中所有色料在煅烧过程中气氛都采取氧化气氛，达到最高温度后保温一段时间，之后便自然冷却。

3.8 釉料的烧成制度

在加入适量的色料到基础釉中后，具体的烧成制度见图 3.8。

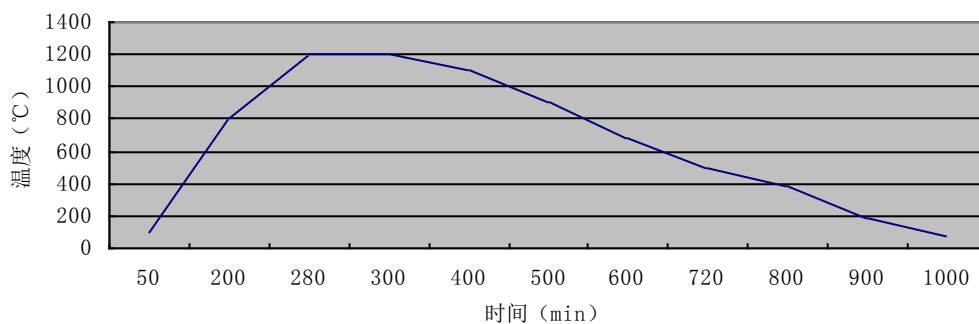


图 3.8 烧成曲线

Figure 3.8 profile of firing

将色料与基础釉混合球磨后，上釉干燥，放入电阻炉中烧成，到达最高温后保温 20min，之后边待其自然冷却。

4 结果分析与讨论

4.1 着色剂含量对色料颜色的影响

表4-1 着色剂含量的影响

Table 4-1 Effect of colorant content

	釉面效果	品质
B-2	釉面呈现出粉红色, 且釉面光滑, 光泽度较好	较好
B-3	光泽度有所降低, 但没有呈现红色	一般

由此可以看出当 Mn^{3+} 引入量较少时, 颜色呈现不明显, 而当 Mn^{3+} 引入量增多时, 颜料颜色变深。随 Mn^{3+} 含量进一步增多, 颜色进一步变深, 但是, 颜色的明亮度降低, 颜料色彩变暗, 而且有向褐色转变的趋势。由此看来, Mn^{3+} 的引入量对颜料的色彩有至关重要的作用。分析其原因, 当引入量较少时, 较少的 Mn^{3+} 进入氧化铝的晶格中, 形成固熔体, 晶格参数发生较小的变化; 引入量增多时, 变化增大, 晶格发生畸变, 颜色发生明显变化, 但当引入量增至一定程度时, 晶格结构变化达到极限, 由稳定态变为不稳定状态, 有分成几相的趋势, 这时 Mn^{3+} 不能继续进入 Al_2O_3 晶格而以自身氧化物状态出现。所以色彩变暗淡, 着色能力也明显下降。当 Mn^{3+} 含量为7%时, 主晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 另还有少量锰铝尖晶石; 而当 Mn^{3+} 含量增至12.3%时, 锰铝尖晶石的衍射峰强度增加, 而且还有少量 MnO 晶相析出, 故影响了发色效果。综合上述情况, Mn^{3+} 的合适引入量范围是3%—7%。

4.2 色料中锰铝比对色料颜色的影响

锰红色料属于Mn-Al刚玉型矿物。从Mn-Al-O相图(如图4.1)中可以看出, A区位尖晶石型矿物, B区为尖晶石和刚玉型矿物。我们所选定色料配方组成只有落在B区中才能制成锰红釉, 而且刚玉型矿物所占的比例较大, 色料发色越好。

根据杠杆原理, 在B区的混合型矿物中, 刚玉型与尖晶石型所占比例应为OC与OD长度之比。OC长度越长, 刚玉型所占比例越大。由此可以得出以下两条结论:

(1) 在原料纯度和活性得以保证的前提下烧制温度越低, OC长度越长, 刚玉型所占比例越大, 色料发色越好, 但不能低于1000℃。

(2) 色料配方中, Mn与Al的摩尔比越低, OC长度越长, 色料发色越好。

但是，Mn作为发色元素，其含量也不能太低。

我们实验中所用的Mn-Al的配比如下表4-1所示。

表4-2 色基的Mn-Al配比（Wt%）

Table 4-2 The ratio of the Mn-Al chromophore (Wt%)						
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-4	D-1
磷酸锰	26.3	30	31.6	34.7	38.9	42.1
氢氧化铝	73.7	70	68.4	65.3	61.1	57.9

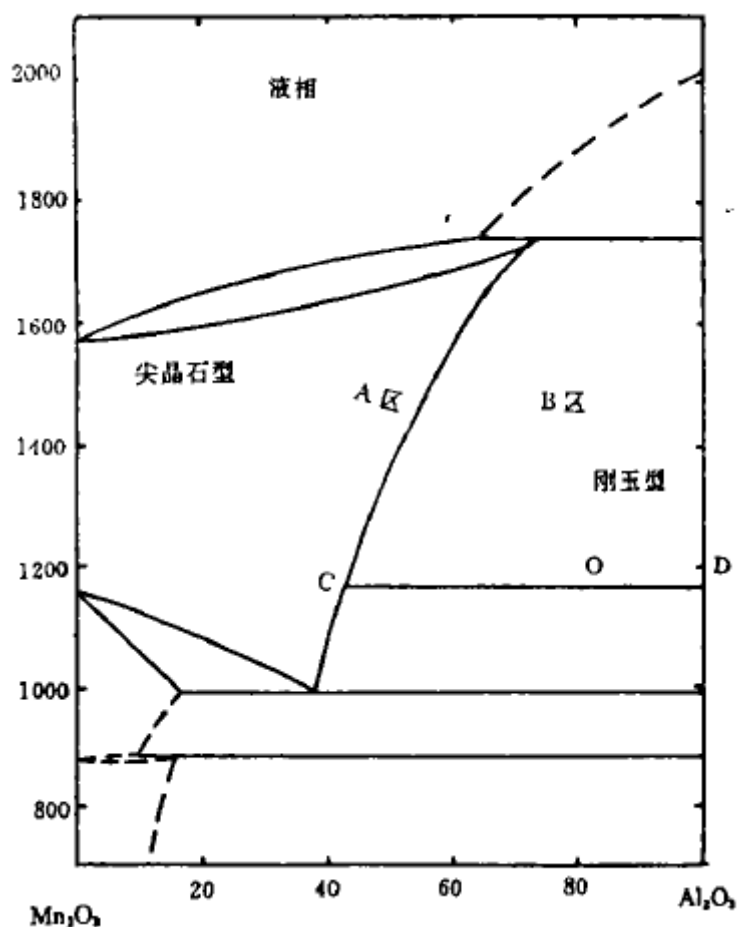


图4.1 Mn-Al系统相图

Figure 4.1 Phase diagram of Mn-Al system

我们选定分析纯的磷酸锰和工业纯的氢氧化铝做制备色料的原料，将以上A-1~D-1配料在同一温度下煅烧，烧后其颜色为：A-1，A-2为略带粉色的白色；A-3~B-4为越来越深的褐红色；D-1为深褐色。

在高温反应过程中，有未被氧化的 Mn^{2+} ，影响色基发色。为除去这些 Mn^{2+} ，先用稀盐酸浸洗，其反应方程式为： $MnO + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O$ ，然后再用清水漂洗至中性。洗后A-1，A-2为极浅的粉红色，A-3~B-4为粉红色，D-1略带褐色。A-3~B-4色料为比较理想的配方。

4.3 矿化剂的加入量对颜料的影响

表 4-3 矿化剂加入量的影响

Table 4-3 The influence of mineralizer addition

	釉面效果	品质
T-1	釉面光滑，无气泡，呈现鲜艳的粉红色	最佳
T-2	釉面光滑，无气泡，但无粉红色	较好
T-3	釉面光滑通透，光泽度也较好，表面气孔较少，但没有显现出红色	一般

由实验呈色可得知，当矿化剂加入量较低时，其颜色为粉红色，加入量增加，颜料颜色变深，当加入量增至一定程度时，颜色又变浅。这是因为，矿化剂在颜料合成中能将氧化铝晶格活化，从而促进 Mn^{3+} 向 Al_2O_3 晶格中扩散。当加入量少时，这种作用不明显，加入量太多时又起阻碍作用，它会隔离反应物颗粒，从而降低了扩散速度。本文研究结果表明，对锰红颜料，矿化剂的适宜加入范围是 3%~9%。

4.4 煅烧温度对颜料的影响

表 4-4 色料煅烧温度的影响

Table 4-4 Effect of calcination temperature pigment

	釉面效果	品质
C-1	釉面光滑，气孔少，光泽度不错，釉面没有泛黄现象，但仍无红色	一般
B-5	釉面光滑通透，显现淡淡的粉红色	较好

经实验表明，色料在过低温度下煅烧，颜色泛黄，随温度升高，转化为粉红色，再变为深红色，到一定的温度时，仍为深红色，但色彩偏暗。由于矿化剂析晶，影响了 Mn^{3+} 的配位数配位环境，使其颜色效果下降，故煅烧温度在 1100℃ 左右为佳。

对于本次实验是通过 Mn^{3+} 进入氧化铝晶格中形成固溶体而着色，以氢氧化铝、磷酸锰、氟化钠、氯化钙、硼砂为原料，为了能观察不同温度下色料中氧化铝晶格形成状态，特此对不同不同温度下煅烧处理过后的色料进行 XRD 测试，XRD 图谱见图 4.2。

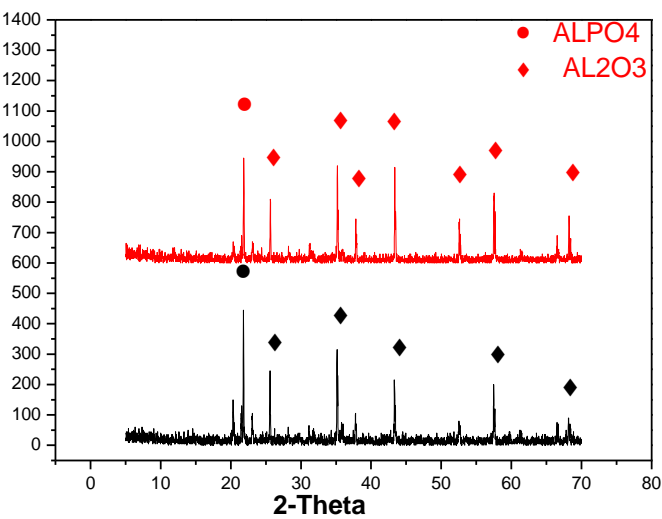


图 4.2 XRD图谱

Figure 4.2 The maps of XRD

对色料进行分析可知，在1100℃下煅烧的色料中发现了较多的铝和磷形成的晶相以及氧化铝晶相，而在1250℃下煅烧的色料中AlPO₄尖晶石型晶相数量较低温煅烧的色料少的多，而氧化铝刚玉型晶相的数量也较多，而从这两份色料做出的色釉烧后呈色可以看出，低温色料的呈色较好，而高温煅烧色料的呈色不明显，结合锰红釉的呈色是由Mn³⁺进入氧化铝刚玉型晶格中形成固溶体而成，考虑高温煅烧时色料呈色不明显是否是由于AlPO₄尖晶石型结构晶型对色釉的发色有影响，以及煅烧不充分造成色料堆积煅烧不充分所导致。

4.5 保温时间对色料颜色的影响

表 4-5 色料保温时间的影响

Table 4-5 The effects of holding time pigment

	釉面效果	品质
D-2	釉面的光泽度有所提高， 且釉面分布许多较小的气孔，呈色依然不明显	一般
D-4	釉面光滑，光泽度也较好， 表面气孔较少，但没有显现出红色釉面	较好
B-2	釉面呈现出粉红色，且釉面光滑，光泽度较好	优质

有实验现象可知，随保温时间延长,色料酸洗后的失重逐渐降低至一定程度,失重降低至最低;同时,随保温时间延长,颜料酸洗后颜色逐渐加

深。这是因为保温时间短时颜料中有未反应的MnO存在,当保温时间加长,MnO的量越来越低,说明其进入了晶格中,则颜色表现为深红色。但从实验中可以看出,保温时间以20分钟为佳,此时未反应的MnO含量最低,颜料酸洗前后颜色变化不大。

4.6 烧成温度对釉面颜色的影响

表 4-6 烧成温度的影响

Table 4-6 The influence of firing temperature

	釉面效果	品质
A-3	釉面光滑, 光泽度较好, 气泡数量较少, 釉面仍没 有呈现红色	较好
B-1	釉面呈现的较淡的粉红 色, 但釉面不光滑气孔较 多, 有部分缩釉和少许泛 黄	一般
B-2	釉面呈现出粉红色, 且釉 面光滑, 光泽度较好	最佳
B-4	釉面光滑通透, 但没有显 现出红色	一般
B-5	釉面光泽度有所提高, 气 孔少, 且釉面呈现红色	较好

通过实验所得现象可知, 烧成温度过高色料所形成红色褪去, 且不同色料配方釉面呈色所适应的烧成温度也有不同, 对于此可能是由于色料配方中增加的氢氧化铝有降低熔融温度的作用, 从而降低了釉料的烧成温度了, 烧成温度过高可能使氧化铝晶格遭到破坏, 从而 Mn^{3+} 没法进入晶格形成锰铝固溶体, 没法使釉着色, 所以本次实验经过比较得出锰铝红釉最适宜的烧成温度为1200℃。

4.7 色料用量对釉面呈色的影响

本实验研制的锰铝红釉是通过色料着色的, 但从试验中可以看出色料在8~9克与15克时釉料呈色虽然加深, 但没有太明显的效果, 而用量过多而没有明显效果对于实际生产来说不符合经济效益, 所以最适宜的色料用量为100克基础釉加8~9克色料。

表 4-7 色料用量的影响

Table 4-7 Effects of the amount of the pigment

	釉面效果	品质
B-2	釉面呈现出粉红色，且釉面光滑，光泽度较好	较好
B-2-1	釉面光滑，光泽度也不错，气泡较少，而且显现出了淡淡的粉红色	较好
B-5	釉面光泽度不错，气孔少，且呈现出淡淡的粉红色釉面	一般
B-5-1	釉面光泽度有所提高，气孔少，且釉面呈现出红色的釉面	较好

5 结论

(1)本实验色料采用磷酸锰、氢氧化铝、氟化钠、氯化钙、硼砂等原料。

(2)基础透明釉配方：

钾长石（45%）、石英（32%）、方解石（10%）、滑石（2%）、高岭土（10%）、ZnO（2%）配成。

色料配方：

磷酸锰（37%）、氢氧化铝（58%）、氟化钠（2%）、氯化钙（2%）、硼砂（1%）

(3)色料的煅烧制度

经过反复试验得知，锰和铝在高温下形成固溶体结构并显色，显色效果在1100℃温度下、保温20min、氧化焰中煅烧较为明显。

(4)釉料的烧成制度

锰铝色釉适于箱式电阻炉 1160℃～1200℃、氧化气氛烧成。

(5)工艺控制因素

制备釉料时，控制釉料快磨时间 25～30min，过 180 目筛，釉浆比重 1.85 左右。为使红色颜色釉呈色突出，应采用白度较好的坯体，釉层厚度以 0.6mm 左右为佳。

6 经济分析

根据公司给出的各种原料价格以及对市场价格的了解，我们可以对实验优选出的适合公司生产工艺的最佳配方的釉料的成本价格、销售价格及其利润率做一个大概的估算。

6.1 单位样品的原材料成本核算

按配方的计算关系，估计成本得出以下数据，见表 6-1：

表 6-1 原料价格表

Table 6-1 Raw material price list

	单价 (元/千克)	用量 (千克)	总计 (元)
钾长石	0.3	450	135
石英	0.2	320	64
滑石	0.8	20	16
高岭土	1	100	100
方解石	0.45	100	45
氧化锌	14	20	280
磷酸锰	53.2	67.5	3591
氢氧化铝	2.6	14.5	37.7
氟化钠	0.58	5	2.9
无水氯化钙	0.95	5	4.75
硼砂	3.3	2.5	8.25

6.2 能耗、水电设备折旧

生产一吨锰铝红釉（不含水）所要的原料的价格为：

$(135+64+16+100+45+280+3591+37.7+2.9+4.75+8.25) \times 1000 = 4284600$
元

每吨锰铝红釉的成本费 = $4284600 /$

$(450+320+20+100+100+20+67.5+14.5+5+5+2.5) = 3879.22$ （元/吨）

假设釉料的回收率为 92%，水电费、人工费、折旧费、企业管理费等占总费用的 15%，则一顿锰铝红釉的成本大约为：

$3879.22 + 3879.22 \times (1 - 0.92) + 3879.22 \times 15\% = 4771.4406$ （元/吨）

6.3 税收与利润

通过了解,市场上一般销售的锰铝红釉料价格为 8000(元/吨),假设税收为营业额的 8%,则:

锰铝红釉的总成本费 $=4771.4406+8000\times 8\%=4189.5594$ (元/吨)

利润率 $= (8000 - 4189.5594) / 4189.5594 \times 100\% = 56.5\%$

从上可看出,用该锰铝红釉给公司带来较好的经济效益,所以该配方可以通过更加专业的适当调整后在公司进行小试、中试以及规模性的生产。

随着人们生活水平的提高,陶瓷艺术品越来越受到人们的喜爱,已进入家居装饰、酒店、宾馆、高档休闲场所,锰铝红釉以其独特的艺术效果,具有广阔的市场。

7 致谢

大学四年学习时光已经接近尾声，回首走过的岁月，心中倍感充实，感谢培养教育我的学校，浓厚的学术氛围，舒适的学习环境我将终生难忘！

本次毕业设计是在况慧芸老师的细心指导下完成的，老师博学的专业知识，严谨的治学态度，精益求精的工作作风，诲人不倦的高尚师德，严于律己、宽以待人的风范，平易近人的人格魅力对我影响深远。从开始做毕业设计、写论文至论文最终定稿，总共花费了几个月的时间，这期间的每个阶段，从选题到查阅资料，论文提纲的确定，中期论文的修订，后期论文格式调整等各个环节中都给予了我悉心的指导。这几个月以来，况老师不仅在学业上给我以精心指导，同时还在思想给我以无微不至的关怀，在此谨向老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意。

在做毕业设计的期间使我深刻的意识到实践是检验正理的唯一标准，深知自己在专业知识方面的缺乏。一开始在查阅课题相关资料方面，了解了许多最新的专业知识；第一次接触和学习专业外文文献，使我意识到外语的重要性，调研工作也更加全面；通过解决实验初期遇到的疑难问题，使我分析问题与解决问题的能力有了很大的提高，并且认识到与同学老师交流也可以很好地解决问题，这一点对于将来的生活和工作都有十分重要的意义；也通过此次课题锻炼了自己的实践动手能力。

本次实验的顺利完成，离不开况老师和同学们的关心和帮助。感谢在整个过程中帮助我的老师，和在各个方面给予过我帮助的伙伴们。由于本人理论水平较有限，论文中的有些观点以及对实验配方的归纳和阐述难免有疏忽和不足的地方，欢迎老师指正。

8 参考文献

- [1]马铁生, 陶瓷工艺学, 北京, 中国轻工业出版社, 第二版, 2010.6
- [2]曹春娥, 顾幸勇, 王艳香, 陈云霞编.无机材料测试技术, 江西, 江西高校出版社, 2011:77-94
- [3]素木洋一著,刘可栋,刘光跃译, 釉及色料, 北京, 中国建筑工业出版社,1979
- [4]俞康泰,现代陶瓷色釉料与装饰手册, 武汉, 武汉工业大学出版社, 1995.5, 87-93
- [5]朱振峰, 周燕, 陶瓷工业中的红色颜料及其研究进展, 中国陶瓷工业, 2005,12(5)
- [6]朱振峰, 黄剑锋, 铝系红色颜料呈色性能与原料晶型关系的研究, 陶瓷, 1999.6
- [7]杨友明, 高着色力锰红色料的研究, 江苏陶瓷, 1999,32(1):21
- [8]赖志华, 黎先财等, 红色陶瓷颜料的研究和发展, 江西化工, 2001(4)
- [9]郑乃章.锡铬红色料研究的现状与展望, 中国陶瓷工业, 1999,6(4):43
- [10]陆梅林, 汪建, 钴镁红呈色机理的探讨, 中国陶瓷, 2001.10
- [11] A. Garcia, M. Llusar. S. Sorli, et al.Effect of the surfactant and precipitant on the synthesis of pink coral by a micro emulsion method. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 1829-1838
- [12]俞康泰, 彭长琪, 张勇等, 硅铁红色料包裹机理的研究, 陶瓷,2000(3):23-27
- [13]王椒梅等, 溶液沉淀法制备高温包裹颜料的研究, 江苏陶瓷, 1995(2)
- [14]王淑梅, 硒硫化镉包裹颜料制备工艺及其发展, 江苏陶瓷, 199,32(2): 11-12
- [15]曹春娥, 王迎军, 郑乃章等, 炆质瓷装饰用无公害镉硒大红釉的研究, 硅酸盐学报, 2004. 32(3): 264-269
- [16] M. Shirpotu, M.A. Faghihi Sari, A. Mirhabibi. Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite $YAlO_3$ structure. Ceramics International (2006), doi: 10.1016/J.ceramint.2006.04.023
- [17]熊春华,曹春娥,沈华荣等,无毒害陶瓷色料铬钇铝红的合成与应用, 中国陶瓷, 2006(10)
- [18] P. Prabhakar Rao, M. L. P. Reddy. Synthesis and characterization of $(BiRE)_2O_3$ (RE: Y. Ce) pigments. Dyes and Pigments. 2004. 63:169-174
- [19]沈华荣, 洪深, 曹春娥等, Cr_2O_3 、 Y_2O_3 含量及矿化剂对铬钇铝红色料

- 呈色影响的研究, 中国陶瓷, 2006(12)
- [20]俞康泰, 江玲玲等, 铬钼铝红色料的组成与结构的研究, 陶瓷学报, 2004,25(1)
- [21]邵明梁, 赵晨等, K_2NiF_4 结构固溶体颜料的研究, 陶瓷研究, 198,13(4)
- [22]邵明梁等, 红色陶瓷琐议.陶瓷工程,1998,32(6)
- [23]杨萍, 龚红宇, 邵明梁等, 关于红色陶瓷颜料, 山东陶瓷, 1999,22(1)
- [24] Nahum Mas 6 .Hector Beltr b n, et al. Optimization of praseodymium-doped cesium pigment synthesis tempetatuts. Journal of America ceramic society, 2003, 86(3): 425-4.30
- [25] M. Rajendran, K. K. Mallick, A.K.Bhattacharya. Combustion synthesis powder characteristics and crystal structure of phases in Ce-Pr-O system. Journal of materials science, 1998, 33: 5001-5006
- [26]S. T. Arum, S. Ghosh,K C. Patil. Combustion synthesis and properties of $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ red ceramic pigments. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3: 387-392
- [27]朱振峰, 王若兰, 低温嫩烧合成法制备 $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ 红纳米稀土颜料, 中国陶瓷工业,2004.4