

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

高温无铅金属光泽釉的配方组成研究

High temperature lead-free of metallic luster glaze formula

学 号： 201030451306

姓 名： 魏任球

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料工程

指导教师： 罗婷（讲师）

刘昆（助教）

完成日期： 2014 05 25

摘要

金属光泽釉具有高端、华丽的艺术装饰效果，主要应用在建筑陶瓷领域，金属光泽釉产生金属光泽的原因是在高温釉熔体中，由某些金属氧化物呈饱和状态，当冷却时呈过饱和而析出金属光泽。常用的金属光泽釉主要是加入含铅或含硼的金属氧化物，使釉面光泽达到良好的釉面效果，因此很少应用在日用陶瓷领域。

本实验以钾长石、石灰石、石英、烧滑石、高岭土、牛骨灰等为原料，通过加入金属氧化物（如： CuO 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 V_2O_5 等）制备高温一次烧成无铅金属光泽釉。

实验主要采用单因素实验法研究了釉料配方组成及工艺制度对釉面效果的影响。结果获得的无铅金属光泽釉的最佳配比是钾长石 55%，石灰石 9%，烧滑石 2%，高岭土 6%，石英 20%，牛骨灰 8%，加入的金属氧化物的百分含量比为： CuO 1.5%-2%， MnO_2 4%-5%， TiO_2 6%-8%， Fe_3O_4 1%， V_2O_5 1.5-2%，试样在 1280°C 下烧成，高温保温 30min 可制备出釉面效果良好的无铅金属光泽釉。

关键词：高温一次烧成 无铅金属光泽釉 配方 组成

Abstract

Metallic luster glaze with high-end, ornate decoration effect, mainly used in the field of building ceramics, the reason of metallic luster glaze metallic luster is produced at high temperature in the glaze melt, by some metal oxides is saturated, when cooling is oversaturated but also precipitate metallic luster. Commonly used metallic luster glaze mainly metal oxide is added lead or boron, the luster glaze achieve good glazed effect, so it is rarely used in the field of ceramics for daily use.

In this experiment, feldspar, limestone, quartz, burning talc, kaolin, cattle ashes as raw materials, by adding metal oxides (eg : CuO , MnO_2 , Fe_3O_4 , V_2O_5 , etc.) prepared by high-temperature lead-free metallic luster glazes fired once .

Experimental study of the effect of composition and process systems glaze recipe glazed effect on the main single factor experiment . Results obtained in the best ratio of metallic Lead feldspar glaze is 55% limestone 9% burnt talc 2% kaolin 6% , 20% silica , 8% bovine ashes , the percentage of added metal oxides content ratio : CuO 1.5% -2%, MnO_2 4% -5%, TiO_2 6% -8%, Fe_3O_4 1%, TiO_2 1.5-2%, the sample fired at 1280 °C high temperature can be prepared for 30min good metallic luster glazed effect unleaded glaze.

**Keyword : A high temperature firing Lead-free Metallic luster glazes
Formula composition**

目录

摘要	I
Abstract.....	II
1 前言.....	1
2 文献综述.....	2
2.1 概述	2
2.2 金属光泽釉的制备工艺	2
2.3 金属光泽釉的呈色机理	3
2.4 金属光泽釉的理化性能	4
2.5 含铅金属光泽釉的影响因素及危害	4
2.6 无铅金属光泽釉的应用前景	5
2.7 实验研究主要内容和意义	6
3 实验内容.....	7
3.1 实验原料.....	7
3.2 实验仪器及设备	8
3.3 工艺流程	8
3.3.1 试样制备工艺流程	9
3.3.2 工艺参数	9
3.4 试样烧成制度	9
3.5 实验	10
3.5.1 实验方案	10
3.5.2 探索性实验	10
3.5.3 石英含量对无铅金属光泽釉的影响	10
3.5.4 钾钠长石含量无铅对金属光泽釉的影响	10
3.5.5 骨灰含量对无铅金属光泽釉的影响	11
3.5.6 着色氧化物对釉面色度的影响	11
3.5.8 烧成制度对釉面金属光泽的影响	12
3.6 样品光泽度测试	12
4 结果分析和讨论.....	13
4.1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对金属光泽釉的影响	13
4.2 配方组成对金属光泽釉的影响	14
4.2.1 石英用量对金属光泽釉的影响	14
4.2.2 钾钠长石用量对无铅金属光泽釉的影响	15
4.2.3 骨灰含量对无铅金属光泽釉的影响	15
4.3 着色氧化物对无铅金属光泽釉的影响	16
4.4 烧成制度对釉面金属光泽的影响	17

5 结论.....	18
6 经济分析.....	19
6.1 单位样品的原材料成本核算.....	19
6.2 能耗、水电设备折旧费用.....	20
6.3 利润与税收.....	20
7 参考文献.....	21
8 致谢.....	22

1 前言

金属光泽釉是近年发展起来的一种新型陶瓷艺术釉，它不仅具有金属般高雅、华丽的外观效果，而且具有陶瓷本身的造价低、耐腐蚀等许多优良的性能。近年来，随着科技的进步及陶瓷行业的快速发展，促进了金属光泽釉与其他装饰工艺有机结合，提高了金属光泽釉的附加值和档次，目前金属光泽釉系列已经成为一个新的高品位的品种，在建筑卫生陶瓷行业中具有广阔的发展前景。

常用金属光泽釉的制造方法为热解法、热喷涂法、蒸镀工艺法和烧结法。前三种方法的设备投资较大，成本较高，且釉面耐磨性差，因此已逐渐被淘汰。烧结法形成的金属光泽釉面不氧化、不掉色，耐磨性好而且成本低。

金属光泽釉应用于日用陶瓷领域却鲜为人见，主要是由于现阶段的大部分的金属光泽釉的研制中都或多或少的添加了含铅的化合物来提高陶瓷制品的光泽度，这类化合物一般都有剧毒，并且现阶段国家大力提倡发展绿色环保型经济，因此采用高温一次烧成的金属光泽釉就成了应用在日用陶瓷领域的一大障碍。

为此，本实验主要研究了高温一次烧成无铅金属光泽釉。通过查阅大量的资料和文献，设计无铅金属光泽釉的基础配方并进行试烧，并通过单因素法研究各配方组成及工艺制度对无铅金属光泽釉效果的影响，获得了金属光泽强烈，釉面效果较好的高温一次烧成的无铅的金属光泽釉。

实验还研究了各着色金属氧化物（如： CuO 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 V_2O_5 等）的添加量对金属光泽釉成色的影响规律。获得了在高温条件下烧成各种色调的高温烧成金属光泽釉。

2 文献综述

2.1 概述

金属光泽釉是指釉面产生色调和光泽等外观类似某种金属表面的陶瓷光泽釉，如金属光泽釉、银光釉、铜红色金属光泽釉等。最早是采用金水涂敷表面，以产生金属光泽，但是由于其价格昂贵，不可能在建筑卫生瓷、日用瓷上大量使用，仅在少量装饰瓷表面上加以点缀。目前生产金属光泽有的方法归总起来可以分为四种：第一种用金水涂敷表面，经过热处理后，是表面呈现金属光泽；第二种是在炽热的陶瓷釉表面直接喷涂有机或无机金属热溶液；第三种是在陶瓷釉表面直接溅射或蒸镀涂层；第四种是在一定组成的釉料中，加入适当的金属氧化物，经过一定的热处理产生金属光泽效果。

无铅金属光泽釉有四个特点：一、无铅无毒符合绿色环保健康陶瓷的方针，有利于生产者和消费者的身体健康，适合在日用陶瓷领域推广。二、既具有陶瓷本身的造价低、耐腐蚀的优良特点，而且具有金属光泽釉的高雅、华丽的外观效果。三、光泽更持久，具有良好的热稳定性，氧化物不容易溶出，耐酸耐碱，不易脏，可以长期保持表面洁净。四、在制作工艺方面具有较大的方便性，烧成温度和烧成周期的适应范围宽，适应性强适合各种快烧和慢烧，同时在生产中，可依据设计要求，自行配制金属光泽釉的色调。

2.2 金属光泽釉的制备工艺

目前金属光泽釉的制作方法有三种：一、在陶瓷坯体上溅射熔融金属涂层；二、在陶瓷制品釉面上涂以含有金属或金属化合物粉末的涂层，经还原热处理，形成金属化装饰层；三、配置特定组成的釉，经过热处理，产生色调和光泽等外观类似金属光泽的仿金属光泽釉。前两种技术对设备要求较高且装饰成本高，第三种方法通过配制釉料组分，选择合理的烧成工艺，直接形成金属化效果的釉面。

1、热喷涂工艺

喷涂工艺将分解温度较低的金属盐溶液涂在炽热的釉表面，与很大活性的釉面形成 Si-O-Me 结构的金属氧化物薄膜，反应方程式 $\text{Me}_m\text{R}_n \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y + \text{H}_k\text{R}$ (Me 代表某种金属元素)，从而产生金属光泽效果。含少量锌的铅釉适合采用这种方法，为避免产生酸蒸汽，热喷涂所用的金属盐一般是 Fe 、 Co 、 Cr 、 Ni 、 Ti 、 V 等有机盐（如乙酰盐等）。喷涂各种不同的金属盐可以得到不同的色彩，通常采用卤化有机物作为溶剂，目的是使有机物金属盐充分溶解。喷涂设备可安装在经改造的辊道窑的降温阶段，热喷涂时陶瓷表面温度以接近或略高于釉面软化温度为最佳，此时离子运动加快， Si-O 键变得松弛，反应速度快，

分解完全才能附着牢固。温度太低反应活性小，若温度太高釉面易熔融，喷涂时易产生波纹，适宜的温度为 550~750℃；喷涂层厚度也很关键，太薄色差增大，太厚则釉面易产生不规则虹彩。

2、低温两次烧成工艺

在釉烧后的陶瓷制品上涂或一层很薄的有机装饰釉，经过 700~800℃烤烧后，即可在釉面形成金属光泽效果。装饰釉由金属有机化合物溶在树脂油中制成，使用时用松香、松节油稀释，烤烧后釉层透明闪光，既显现出制品原有的颜色，同时又有金属光泽效果。

3、中温一次烧成工艺

在铅釉中添加多种金属氧化物，烧成时熔体中过饱和，产生金属光泽釉析出物。金属氧化物有 MnO₂、CuO、Fe₂O₃、V₂O₅、NiO 等，其中 MnO₂ 和 CuO 为两种主要的着色金属氧化物。当调节这几种金属氧化物至适当配比时，在铅釉中就能在表面析出具有明显的金属光泽的金属氧化物物质。

4、真空镀膜

严格来说，在陶瓷制品釉面用真空镀膜机镀上一层金属状物只能算是膜层，而非釉层。虽然陶瓷镀膜工艺较复杂，但由于所镀上的金属光泽膜层具有优异的物理性能而使其得到了一定程度的推广。最常见的镀膜靶材是 TiN，在釉面上通过磁控溅射离子镀 TiN 膜，可得到逼真的金黄色，镀膜时 N₂ 分压对膜层色调影响很大，通过控制 N₂ 分压可控制 TiN 色调。另外，使用不同的靶材，可得到很白、很灰、很蓝等多种色调。

表 2-1 四种金属光泽釉制备方法比较

Tablet2-1 The comparison of metallic glaze's perparing technique		
工艺名称	重要工艺装备与特点	优缺点评述
涂敷热解法	工艺简单，但有些材料较昂贵	金水等材料昂贵，故逐步发展仿金技术以代替金水
热喷涂法	需建造专门热处理设备使有机或无机金属分解	原料昂贵，要增加热处理设备及环保设备
蒸镀法	需大型蒸镀设备，蒸镀产品尺寸较小	设备费用高，要求产品较小，推广不易
烧结法	与一般制釉工艺不同，需控制釉料组成	对釉成分要求较严，工艺简单，成本低值得大力推广

2.3 金属光泽釉的呈色机理

一般认为，无铅金属光泽釉产生金属光泽的原因是在高温釉熔体中，由某些金属氧化物呈饱和状态，当冷却时呈过饱和而析出金属光泽。1990 年，中科院上海硅酸盐研究所的陈显球教授在“仿青釉陶器的显微结构分析”一文中，首次提出了“由于 CoFeO₃ 所呈现的色彩以及大多数微晶都是以其底面平行器物分布，因而呈现出金属光泽，形神皆是，故可乱真”。“体视学参数，尖晶石

微晶的粒度范围较窄，尺寸单一，晶形完好其地面平行于表面层，是器物呈金属光泽的必要条件”。黄金釉试验通过对釉层表面析出结晶物相分析确定此矿物为尖晶石类，属于轴晶系。其晶体具有高级对称性，形态主要有八面体、八面体与立方体的聚形。由于结晶体的{111}面网晶面严格与釉层表面平行，对光线容易产生反射，加之在尖晶石晶体结构中，平行于釉层表面的{111}面网中原子密度较大，故反射能力增强，产生金属光泽。亮银色金属光泽釉之所以产生银色金属光泽，主要是由于釉中生成了银色晶体，并在油层表面存在一层密集分布的微晶晶体，微晶晶体造成镜面反射，因而产生亮银色金属光泽。例如在TiO₂-PbO-ZnO系统釉料出现金属光泽现象，主要原因是釉中析出钛尖晶石和釉体玻璃相的作用。由釉料的组成可知釉中除结晶析出其基体还是铅硅玻璃相，这些高反射率的玻璃相均匀地分布晶粒之间，在阳光照射下，强烈的反射，呈现金属光泽效果。同时，基体玻璃相又像一透明的棱镜，透射光与反射光相互干涉作用，产生了干扰色（红、橙、绿、蓝、紫），这就使釉内晶粒周围出现虹彩现象。

2.4 金属光泽釉的理化性能

无铅金属光泽釉不同于普通釉最主要的特征是釉表面的金属光泽膜层的性能，能否长期保持金属光泽决定金属光泽釉能否在生产中推广。因此，釉面的耐腐蚀性能成为衡量金属光泽釉质量高低的一个非常重要的因素。金属光泽釉一般是碱性氧化物在铅基釉中起发色作用，与碱性溶液基本不发生化学作用。经测试其耐碱性按 EN122 标准均为 AA 级。耐酸性也是一个重要指标，耐酸性为 B 级的几种金属光泽釉，经酸液浸泡后虽然釉层仍存在，但已失去金属光泽和镜面效果。低温两次烧成的金属釉，金属光泽釉层极薄，虽在实验条件下耐酸性测试为 AA 级，但在作为外墙砖使用长期暴露于风吹日晒环境中时，金属光泽易腐蚀成虹彩直至金属光泽最后消失。对于耐磨性，用真空离子镀膜镀上的金属光泽膜层，其显微硬度可达 2000~2500d/c，以铅釉为基础的金属光泽釉，由于釉中还有大量的 PbO，釉面耐磨性较差，其显微硬度仅为 600~700 d/c。如何提高金属光泽釉的耐磨性仍有待进一步研究。

2.5 含铅金属光泽釉的影响因素及危害

含铅金属光泽釉是一种具有广泛使用价值的釉种，由于多方面的影响因素，如大多数的金属光泽釉稳定性及快烧方面存在着发色不均匀及金属光泽效果不能纯正的问题，且产品右面的耐磨损、耐腐蚀等性能一般来说都比较差。导致金属光泽釉的大量应用实例并不多见。除了基础配方会影响金属光泽釉的发色效果外，金属光泽析晶剂的种类、析晶剂的比率、烧成制度、冷却条件、烧成气氛、釉层厚度等都会对其有影响。在诸多的影响因素中，如何控制它对

形成金属光泽有利，找到一个最佳稳定的釉料配方点和烧成工艺是一个值得深入探讨的课题。

铅丹属剧毒，铅应用在日用陶瓷中，重金属溶出危害身体健康陶瓷企业现在采用的都是辊道窑明焰烧成，金属光泽釉对火焰气氛与气压敏感，烧出来的成品右面不稳定，或者色差严重，再或者光泽与金属光泽相去甚远，甚至抗氧化能力弱，耐酸腐蚀性能差，在日晒雨淋的环境下使用将逐渐失去金属光泽。

2.6 无铅金属光泽釉的应用前景

无铅金属光泽釉的运用特别是近几年来，在国内外建筑卫生陶瓷行业得到迅猛发展，花色品种越来越多，新产品、新工艺不断涌现，人们的欣赏品味和要求也越来越提高，提高产品档次已成为陶瓷生产者迫切追求的一个目标，开发低成本、高档次建筑卫生陶瓷中的一些成功范例。在建筑卫生陶瓷产品中金属光泽釉以得到广泛应用，工艺不断改进，理化性能也不断提高，产品日益向既美观又耐用的方向发展。金属光泽釉系列已成为一个新的高品位品种，在建筑卫生陶瓷行业中具有广阔的发展前景。在建筑墙面砖反面，它具有仿金属光泽给人以厚重结实、豪华富丽的感觉。当然，在其他领域中金属光泽有的运用也是很有前景的。

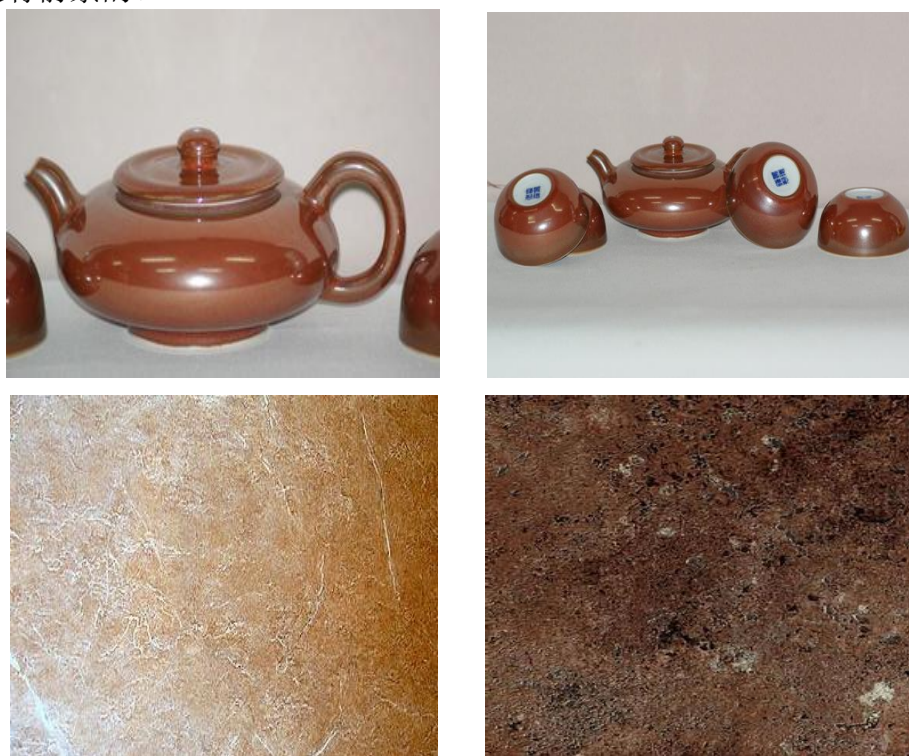


图 2-1 金属光泽釉制品

Tab 2-1 Metallic luster glazes products

2.7 实验研究主要内容和意义

金属光泽釉应用于日用陶瓷领域却鲜为人见，主要是由于现阶段的大部分的金属光泽釉的研制中都或多或少的添加了含铅的化合物来提高陶瓷制品的光泽度，这类化合物一般都有剧毒，并且现阶段国家大力提倡发展绿色健康环保型经济，因此采用高温一次烧成的金属光泽釉就成了应用在日用陶瓷领域的一大障碍。

为此，本实验主要研究了高温一次烧成无铅金属光泽釉。通过查阅大量的资料和文献，设计无铅金属光泽釉的基础配方并进行试烧，并通过单因素法研究各配方组成及工艺制度对无铅金属光泽釉效果的影响，获得了金属光泽强烈，釉面效果较好的高温一次烧成的无铅的金属光泽釉。实验还采用正交试验法来确定各着色金属氧化物（如： CuO 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 V_2O_5 等）的添加量对金属光泽釉成色的影响规律。获得了在高温条件下烧成各种色调的高温烧成金属光泽釉。

3 实验内容

3.1 实验原料

本实验坯料为在景德镇雕塑瓷厂购买的泥料段，自行用模具压制坯饼，烘干备用。釉用原料在景德镇购买，采用制作一般陶瓷釉用的天然矿物原料以及一些化工原料，例如：钾长石、钠长石、高岭土、牛骨灰等，实验所用原料及其化学组成见表 3-1。

表 3-1 实验所用原料及其化学组成见表
Tab.3-1 Chemical raw material

原料	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I.L	合计
钾长石	64.65	20.05	0.085	0.41	0.27	11.08	2.8	0.44	99.79
石英	97.4	0.474	0.57	0.29	0.23	0.18	0.46	0.27	99.84
高岭土	44.8	36.2	0.4	0.5	0.3	0.3	0.2	17.3	100
石灰石	0.25	0.15	0.04	55.39	0.10	-	0.21	43.81	99.95
滑石	60.44	1.19	0.14	3.01	29.02	-	-	5.32	99.21

1.长石

钾长石和钠长石是釉的重要熔剂，在高温熔融时可产生液态玻璃相，降低熔体的高温粘度。由长石引入的 K₂O 和 Na₂O 与其他熔剂，可形成各种固熔体（玻璃相）从而促进固相反应。玻璃液相填充釉体孔隙，并能提高釉的白度，赋予制品一定的机械强度，使釉面平滑光润。因铜绿 Al₂O₃ 含量较高，使玻璃相的高温粘度较大，应适当引入较多的长石，以促进快速熔融，并使熔融过程中所产生的气体排除干净，避免针孔缺陷。

2.石英

石英的成分是 SiO₂,釉料中加入石英，它可以提高熔融温度和黏度，给釉以高的机械强度（如硬度、耐磨性）、化学稳定性，并降低膨胀系数。石英是釉面形成的重要原料，但是在配方中不能多加，加多了石英的配方会由于石英的加入从而提高了熔融温度从而导致在相同的温度下没法烧熟，釉面效果变差。

3.石灰石

石灰石的作用是在釉料中引入 CaO，CaO 在釉中是主要熔剂，在 Sk4 温度以上，它可以降低高硅釉的黏度，提高釉的流动性和釉面光泽度，对有些色釉还有增强釉的作色能力的作用，但是回事釉面白度降低，一般用量不超过 18%，过多回事釉结晶，导致釉层失透，形成无光釉。CaO 作为熔剂，与碱金属氧化物相比，CaO 能增加釉的抗折强度和硬度，降低釉的热膨胀系数。另外，CaO 既能与釉料反应也可以与坯料反应，用量适当，可增加坯釉结合性，CaO 能提高釉的化学稳定性，即增加抗水、酸、风的抵抗力和耐磨性。

4.滑石

滑石的化学式为 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。常用于陶瓷釉，在透明釉中用量15%~35%时，成为无光釉。 MgO 作为主要无光剂时，在高温下，是强的活性剂，可提高釉面硬度，用于建筑瓷釉可提高釉面的耐磨性，用作卫生瓷可耐碱； MgO 在用作低温铜绿分时，用滑石加入，可提高乳浊性作用，与铅英石同时引入，乳浊作用更明显，可提高白度。

3.2 实验仪器及设备

实验所用仪器及设备如表 3-2 所示

表 3-2 实验仪器及设备
Tab.3-2 The instrument and equipments that experiment use

名称	型号	产家
箱式电阻炉	TCW-328 型	上海国光仪器仪表厂
电子分析天平	JA2003N 型	上海精密科学仪器有限公司
电炉控温炉	ZK-3 型	上海自动化仪表六厂
行星式球磨机	KSY2 型	陶瓷设计研究院
筛网	250 目	浙江上虞仪器厂
恒温烘箱	101-3 型	上海沪南科学仪器联营厂
光电光泽度计	WGG-S	泉州伟达计量仪器厂

此外所用到的工具还有石膏模、一次性塑料杯、刀具等。

3.3 工艺流程

坯体制备：本实验所用的坯体是用景德镇本地的普通坯泥烧成温度为(1280℃左右)通过圆形模具压成平片，然后放入干燥箱在 60℃左右温度下烘干。然后修坯将其表面刮平整。

釉料制备：将所需原料进行称量混合均匀放入球磨罐采用湿法球磨，球磨 35 分钟左右后取出 250 目筛。过筛后采用浸釉法将釉施于坯体上，釉层厚度在 0.3~0.5mm，此后将已经施好釉的坯体放入干燥箱在 50℃下干燥半小时后，取出放入到窑炉中烧成。

3.3.1 试样制备工艺流程

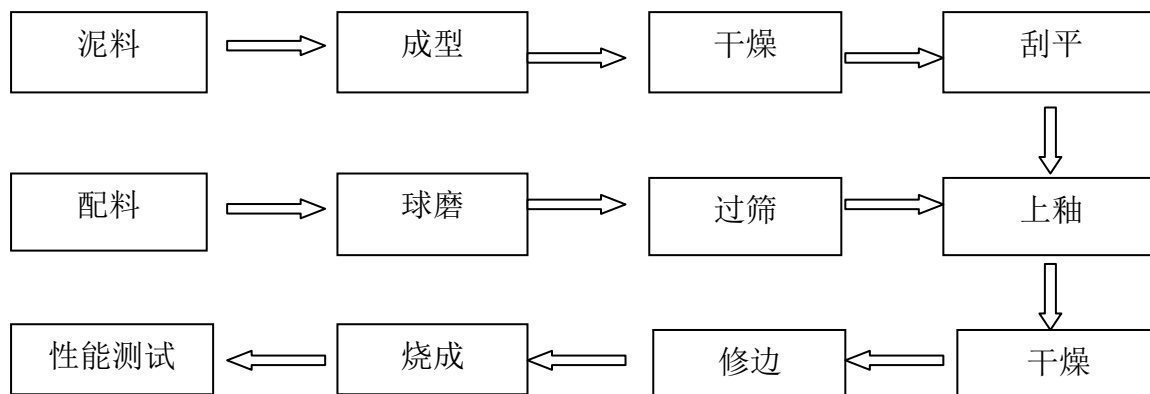


图 3-1 实验工艺流程图
Fig.3-1 Experiment flow chart

3.3.2 工艺参数

料：球：水=1:2:0.8

球磨时间：行星磨球磨 35min

釉料细度：250 目筛，筛余 $\leq 0.1\%$

施釉方式：浸釉

釉层厚度：0.3~0.5mm

干燥温度：60℃

3.4 试样烧成制度

试样在 0~800℃ 升温速率为 5.3℃/min，800~1280℃ 升温速率为 3.2℃/min，
高温 1280℃ 保温 30min 自然冷却

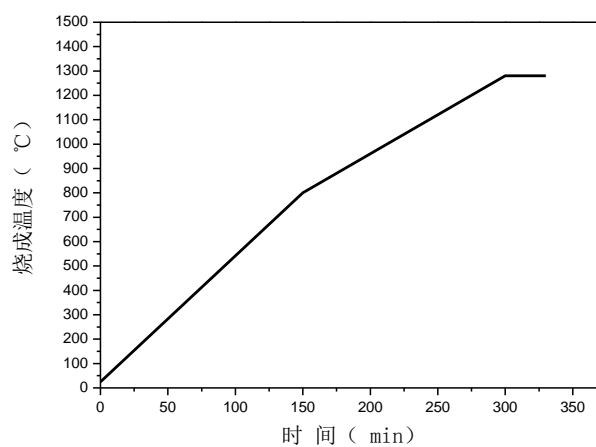


图 3-2 烧成制度
Fig.3-2 Firing system

3.5 实验

3.5.1 实验方案

实验通过查阅大量的资料和文献，通过前期实验研究，获得了金属光泽釉配方的基本组成范围，实验利用单因素实验法研究了不同 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、石英、长石、骨灰等用量对金属光泽釉釉面效果和成色的影响规律，确定了各原料的基本配比，获得了金属光泽强烈，釉面效果较好的高温一次烧成的无铅的金属光泽釉。

实验还研究了各着色金属氧化物（如： CuO 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 V_2O_5 等）的添加量对金属光泽釉成色的影响规律。获得了在高温条件下烧成各种色调的高温烧成金属光泽釉。

3.5.2 探索性实验

表 3-3 探索性试验配方
Tab.3-3Exploratory test formulation

编号	配方组成(wt%)
A1	钾长石 55、高岭土 15、石英 20、牛骨灰 10
A2	钾长石 50、高岭土 10、石英 20、牛骨灰 20
A3	钾长石 55、石英 20、牛骨灰 8、烧滑石 2、石灰石 9、高岭土 6
A4	钾长石 53、石英 22、牛骨灰 8、烧滑石 2、石灰石 9、高岭土 6
A5	钾长石 60、高岭土 10、石英 20、牛骨灰 10

3.5.3 石英含量对无铅金属光泽釉的影响

通过探索性实验获得的基础配方 A3，实验在基础配方上采用单因素法，通过变化石英用量来研究不同石英含量对无铅金属光泽釉的影响。

表 3-4 石英单因素实验(wt%)
Tab.3-4 SiO_2 single-factor experiment(wt%)

编号	B2	B2	B3	B4
石英含量(%)	5	15	20	25

3.5.4 钾长石含量无铅对金属光泽釉的影响

固定石英 20%、牛骨灰 10%的含量，以及外添加剂氧化锌 2g，五氧化二钒 3g，氧化铜 2g，氧化钛 8g，氧化锰 7g。通过改变钾长石和高岭土的百分含量来探索钾长石对无铅金属光泽釉的影响。如图即为钾长石的含量百分比变化。（注：高岭土随钾钠长石变化而变化，总共含量为 100%）

表 3-5 钾长石单因素实验
Tab.3-5 K₂O Al₂O₃ 6SiO₂ and Na₂O Al₂O₃ 6SiO₂ single-factor experiment

编号	C1	C2	C3
钾钠长石含量(wt%)	50	55	60

通过以上几组可选择最优方案作为下一组钾钠长石的固定含量，其钾钠长石的含量为 55%。

3.5.5 骨灰含量对无铅金属光泽釉的影响

固定高岭土为 6%，由于综上研究成果，考虑硅铝比在 8~9 之间效果最好，因此通过改变骨灰用量来确定牛骨灰合适用量如下表 3-6：

表 3-6 牛骨灰单因素实验
Tab.3-6 3MgO P₂O₅ single- factor experiment

原料名称	钾长石	石英	牛骨灰	烧滑石	石灰石	高岭土
D1	51	20	12	2	9	6
D2	53	20	10	2	9	6
D3	55	20	8	2	9	6
D4	57	20	6	2	9	6

3.5.6 着色氧化物对釉面色度的影响

由于金属光泽釉主要呈色氧化物成分为 Fe₂O₃、MnO₂、CuO、V₂O₅、TiO₂ 都会影响无铅金属光泽釉的釉面效果为了确定上述成分的最佳用量，设计正交表进行实验，实验基础配方为：钾长石 55、石英 20、牛骨灰 8、烧滑石 2、石灰石 9、高岭土 6，如表 3-8，外添加着色氧化物的用量如图 3-9。

表 3-7 基础配方组成

Figure 3-7 Basic formula composition

原料名称	钾长石	石英	高岭土	牛骨灰	石灰石	烧滑石	合计
质量 wt%	55	20	6	8	9	2	100

表 3-8 外添加着色氧化物的用量

Tab.3-8 Add the amount of coloring oxides outside

编号	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	CuO	V ₂ O ₅	TiO ₂
E1	1	2	0.5	0.5	2
E2	1	3	1	1	4
E3	1	4	1.5	1.5	6
E4	1	5	2	2	8

通过固定基础配方不变来改变外加氧化物的量，进而来观察氧化物的添加对金属光泽的影响。

3.5.7 烧成制度对釉面金属光泽的影响

实验选择配方比如下：钾长石 55%、石英 20%、牛骨灰 8%、烧滑石 2%、石灰石 9%、高岭土 6%，另外氧化物作为外加添加剂 Fe₂O₃、MnO₂、CuO、V₂O₅、TiO₂ 分别为 3g、4g、2g、0.5g、4g。选择最高温度为 1200℃、1250℃、1280℃、1300℃，高温保温 30min，选择最优的烧成温度，如表 3-10 所示。

表 3-9 烧成温度对金属光泽釉的影响
Tab.3-9 iring temperature on zhe influence of zhe metal luster glaze

编号	Y1	Y2	Y3	Y4
烧成最高温度	1200℃	1250℃	1280℃	1300℃

3.6 样品光泽度测试

光泽度是表示釉面对入射光作镜面反射的能力，同时又是表征釉面的平整度。釉面光泽度的测定一般采用光电光泽度计进行，用硒光电池测量照射在釉表面镜面反射方向的反光量，是物体表面的一种物理性能。釉的光泽度就是经过镜面反射方向光线强度占全部反射并规定折射率 Nb=1.567 的黑色玻璃的反光量为百分百，将被测瓷片的反光能力与黑色玻璃的反光能力相比较，得到釉面的光泽度，用百分比表示。

光泽度测试步骤如下：

- 1、打开电源开关，置于“ON”位置，此液晶显示“•”。
- 2、将仪器测量窗口置于黑色标准板上，按一次“标准”按钮后放开，仪器将显示于黑色标准版数值，表示校准功能已经完成。
- 3、将仪器至于白色陶瓷板上，按“测量”按钮，仪器将显示其数值，记下这个数值，作为以后校验仪器用。
- 4、可以正式测量，测量时请按“测量”按钮，直接读数，即为釉的光泽度。

4 结果分析和讨论

4.1 SiO₂/Al₂O₃ 对金属光泽釉的影响

表 4-1 不同 SiO₂/Al₂O₃ 实验
Table 4-1 different experiments SiO₂/Al₂O₃

序号	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	光泽度	釉面效果
A1	6.6	63.4	金属光泽偏暗，分布不均匀，有一些气泡
A2	7.4	82.3	有金属光泽
A3	8.2	101.6	有金属光泽，亮度好，分布均匀
A4	8.5	96.9	有金属光泽，有气泡
A5	9.7	75.7	有金属光泽，有气泡并略有点银色雾状

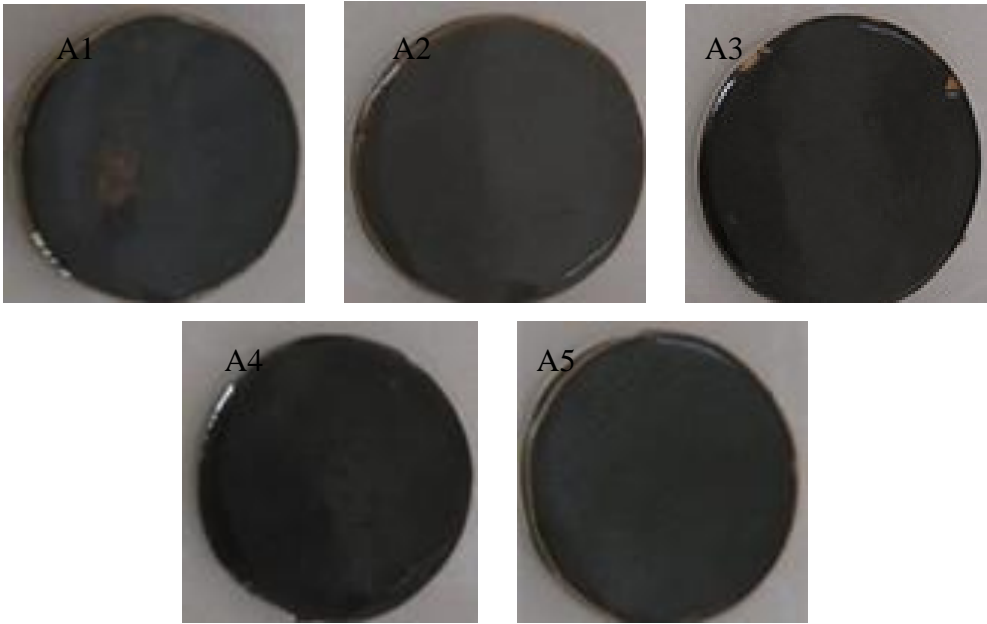


图 4-2
不同 SiO₂/Al₂O₃ 试样
Fig.4-2 The different SiO₂/Al₂O₃ samples

实验通过改变基本釉式中的 SiO₂/Al₂O₃ 比来调整釉面金属光泽效果。实验结果表明：当 SiO₂/Al₂O₃ 为 8.5 时，光泽度较高，釉面金属光泽效果较好。这是由于当 SiO₂/Al₂O₃ 为太小时，Al₂O₃ 含量相对较高而增加了釉的高温粘度，从而阻碍气体的排除和熔融液的均化，同时也不利于釉中晶体的析出，从而降低了釉面金属光泽效果；当 SiO₂/Al₂O₃ 过大时，SiO₂ 含量相对较高则提高了釉熔体的高温粘度，从而使结晶物质的迁移速率变慢，晶体发育困难，甚至不析晶。因此，仅当 SiO₂/Al₂O₃ 为 8.5 时，釉的表面张力和高温粘度适中，对釉层析晶最有利。而且熔融的釉较易在坯体上展开，形成连续釉面，而使釉面光滑，从而提高釉面金属光泽效果。

4.2 配方组成对金属光泽釉的影响

4.2.1 石英用量对金属光泽釉的影响

实验在探索实验基础上，通过改变配方中石英含量，来研究不同石英用量对金属光泽釉釉面效果的影响，其实验结果如表 4-3 所示(单位:wt%)

表 4-3 石英单因素实验
Tab4-3 SiO₂ single-factor experiment

序号	含量	坯釉结合性	光泽度	釉面效果
B1	5	良好	32.5	金属光泽不明显
B2	15	良好	47.3	有金属光泽，有细小的针孔
B3	20	良好	68.9	有金属光泽，亮度较好
B4	25	良好	51.2	有金属光泽，亮度一般

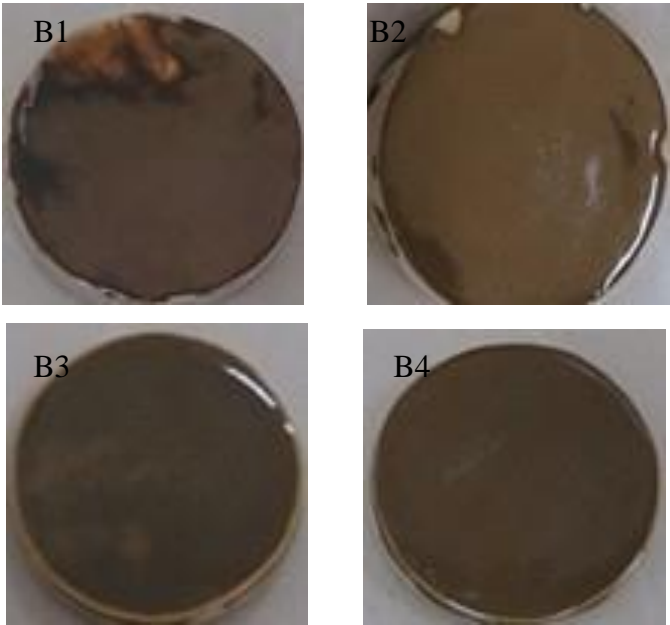


图 4-4 不同石英用量试样
Figure 4-4 different samples of quartz dosage

由表 4-3 和图 442 可知，当石英含量大于 15wt%时，随着其含量的增加，其光泽度不断增加，当石英的含量大于 20wt%时，随着其含量的增加，光泽度降低，因此，石英含量在 20wt%时，釉面效果最好。因为当其含量较多时釉料的熔融温度与粘度提高了，使得晶体析晶困难，从而影响金属光泽，当其含量较少时，形成的玻璃质较少，不利于析晶与晶体的重排，因而釉面的金属光泽不佳。因此石英含量为 20wt%最佳。

4.2.2 钾长石用量对无铅金属光泽釉的影响

实验中改变钾长石的总量，来研究长石的总用量对金属光泽釉的影响，其实验结果如表 4-3 所示：

表 4-5 钾钠长石单因素实验 Tab 4-5 K ₂ O Al ₂ O ₃ 6SiO ₂ and Na ₂ O Al ₂ O ₃ 6SiO ₂ single-factor experiment			
序号	含量	光泽度	釉面效果
C1	50	62.3	有金属光泽，亮度一般，釉面有点黄，有流釉想象
C2	55	76.1	有金属光泽亮，亮度较好
C3	60	51.5	有金属光泽，亮度一般，釉面较黄

长石在陶瓷中主要作为熔剂类原料使用，是 K₂O、Na₂O 的主要来源，能降低陶瓷坯体的熔融温度和高温粘度，在釉中也是形成玻璃相的主要成分，

由表 4-3 可知，当钾钠长石含量为 50%时，有较好金属光泽，但是釉面还是不平整；当长石用量为 55%时，其光泽度最好，釉面平整，但长石的含量继续增加时，对釉面金属光泽影响不大，但是易造成流釉等缺陷，这是因为钾长石作为熔剂类原料，能够降低熔融温度。若钾钠长石含量过小，釉熔体的高温粘度大，从而使金属光泽釉中发色氧化物结晶速率变慢。当其含量过大时，釉熔体的高温粘度小，则容易造成流釉缺陷。因此钾钠长石含量为 55%时其釉面效果较佳。

釉的粘度是抑制或促进熔体中生成较大结晶或微晶的重要因素。一般说来，釉熔体粘度大的，其扩散阻力大，因而不利于晶体长大；反之，釉熔体粘度小，其扩散作用就非常明显，则有利于粒子的定向排列，有利于晶体的生长。

4.2.3 骨灰含量对无铅金属光泽釉的影响

实验中改变牛骨灰的含量，其实验结果如表 4-6 示(单位:wt%)

表 4-6 牛骨灰单因素实验 Tab.4-6 MgO P ₂ O ₅ single- factor experiment			
序号	含量	光泽度	釉面效果
D1	12	63.2	金属光泽不明显，釉面不均匀
D2	10	73.5	有金属光泽，釉面较均匀
D3	8	84.4	金属光泽明显，釉面非常均匀
D4	6	78.0	有金属光泽，但剧烈分相，釉面不均匀

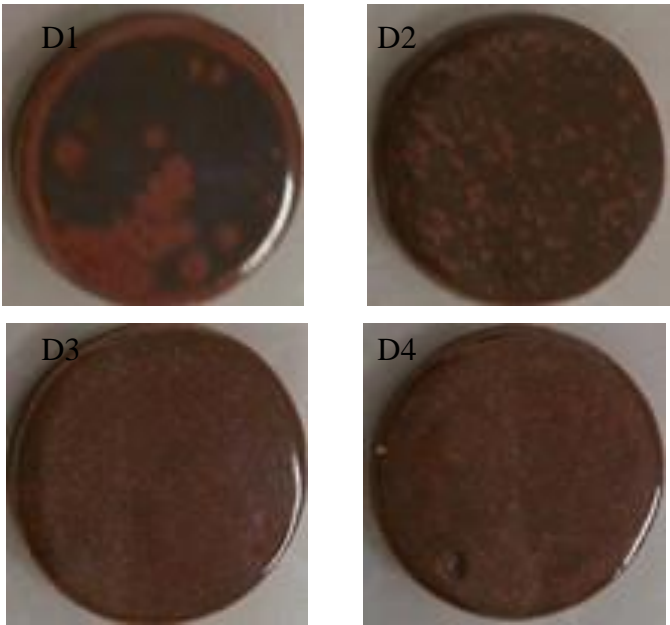


图 4-7 不同牛骨灰含量的试样
Figure 4-7different samples of cattle ashes content

骨灰应用于金属光泽釉有助融和促使釉产生分相的作用，即在釉熔体中某些组分的液相形成连续相，而另外组分的液相以小液状分散在连续相中。

从试验结果可知，牛骨灰对釉面呈色和釉面光泽均有影响，当骨灰的用量为 8%时其金属光泽较好，分相均匀，当骨灰含量相对较高时，会使分相剧烈，使釉面产生不均匀的斑点。当其含量过少时，则容易造成金属光泽不明显。因此骨灰在 8%时釉面金属光泽效果较佳。

4.2.4 着色氧化物对无铅金属光泽釉的影响

表 4-8 不同着色氧化物的光泽度
Figure 4-8 The different of gloss coloring oxides

编号	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	CuO	V ₂ O ₅	TiO ₂
E1	1	2	0.5	0.5	2
E2	1	3	1	1	4
E3	1	4	1.5	1.5	6
E4	1	5	2	2	8

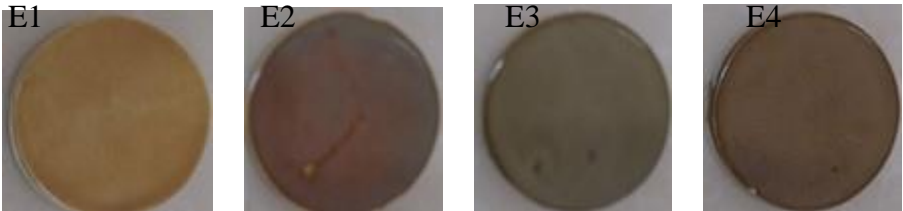


图 4-9 不同着色金属氧化物含量的试样
Tab.4-9 Different samples of colored metal oxide content

从图 4-9 可以看出，随着 MnO_2 含量的增加，目测金属光泽釉逐渐变暗， V_2O_5 的含量为 1-1.5% 时，样品都有较强的金属光泽出现。这是因为 V_2O_5 在釉中有两大作用，第一，能降低釉的表面张力，有利于晶体悬浮到釉表面，从而形成金属光泽釉面，使釉面更加平整光滑，产生较强的金属光泽。第二，它会富集在釉层表面使釉表面产生耀光效应。

配方 E4 中氧化钛的析晶现象很突出，我们不难看出，随着 TiO_2 的增加，金属氧化物更高效的到达饱和状态，并在冷却时呈过饱和的氧化物更容易析出金属光泽，使实验现象更加清晰。

4.3 烧成制度对釉面金属光泽的影响

表 4-10 度对金属光泽釉的影响
Tab 4-10 Firing system the influence of the glaze

序号	最高温度(℃)	保温时间(min)	光泽度	釉面效果
F1	1200	30	39.6	有金属光泽，亮度一般
F2	1250	30	54.5	釉面金属光泽强，亮度强，平整光滑，呈镜面反射
F3	1280	30	98.6	釉面釉较好的金属光泽
F4	1300	30	67.1	有金属光泽，亮度一般

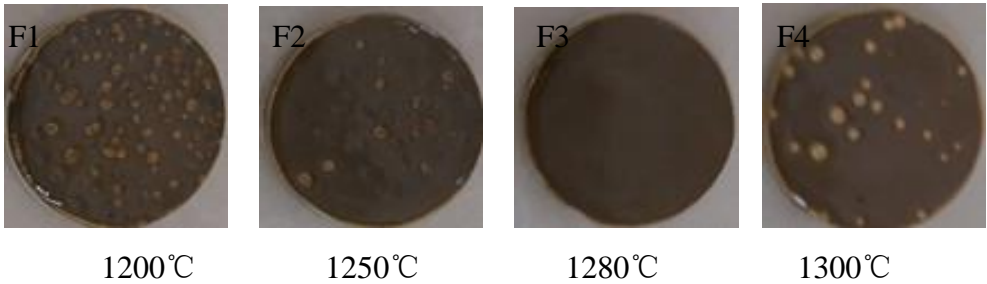


表 4-11 烧成温度的试样
Tab 4-11 amples with different firing temperature

由表 4-11 可知，在 1280℃ 左右是比较合适的烧成温度范围，在此温度范围下烧成的釉面平整且光泽度好，当烧成温度为 1200℃ 时，造成生烧，使得釉面没有光泽度或光泽度差。当烧成温度温度为 1300℃ 时，温度过高，会出现过烧，起泡，使釉面效果不好，因此实验获得的最佳烧成制度是：高温 1280℃ 下烧成并保温 30 min 时，釉面光泽度好且平整光滑。

5 结论

本课题采用长石、石英、高岭土、牛骨灰等为原料，结合单因素实验法探究配方组成、烧成制度对釉面金属光泽效果的影响，实验结果如下：

1、实验获得的高温无铅金属光泽釉的最佳配方组成为：钾长石 55wt%、石英 20wt%、牛骨灰 8wt%、烧滑石 2wt%、石灰石 9wt%、高岭土 6wt%。

2、当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 8.5 时，釉的表面张力和高温粘度适中，对釉层析晶最有利。而且熔融的釉较易在坯体上展开，形成连续釉面，而使釉面光滑，从而提高釉面金属光泽效果。

3、石英含量在 20wt% 时，釉面效果最好。因为当其含量较多时釉料的熔融温度与粘度提高了，使得晶体析晶困难，从而影响金属光泽，当其含量较少时，形成的玻璃质较少，不利于析晶与晶体的重排，因而釉面的金属光泽不佳。

4、当长石用量为 55% 时，其光泽度最好，釉面平整，这是因为钾钠长石作为熔剂类原料，能够降低熔融温度。若钾钠长石含量过小，釉熔体的高温粘度大，从而使金属光泽釉中发色氧化物结晶速率变慢。当其含量过大时，釉熔体的高温粘度小，则容易造成流釉缺陷。

5、当牛骨灰的用量为 8% 时其金属光泽较好，分相均匀，当骨灰含量相对较高时，会使分相剧烈，使釉面产生不均匀的斑点。当其含量过少时，则容易造成金属光泽不明显。因此骨灰在 8% 时釉面金属光泽效果较佳。

6、因此实验获得的最佳烧成温度是：高温 1280℃ 下烧成并保温 30min 时，釉面光泽度较好且釉面平整。

6 经济分析

根据市场价格的了解，我们可以对实验优选出比较好的釉配方的成本费用、销售价格及利润率作为一个大概的估算。

6.1 单位样品的原材料成本核算

表 6-1 原料价格表

Table6-1 Raw material price list

原料	价格
钾长石	0.35 元/千克
高岭土	1 元/千克
石英	0.6 元/千克
烧滑石	1 元/千克
牛骨灰	6 元/千克
石灰石	5 元/千克
四氧化三铁	30 元/千克
二氧化钛	70 元/千克
五氧化二钒	100 元/千克
氧化铜	30 元/千克
二氧化锰	45 元/千克

釉浆成本核算：

得每千克基础釉料的成本为：

钾长石： $0.55 \times 0.35 = 0.1925$ 元

高岭土： $0.06 \times 1 = 0.06$ 元

石英： $0.20 \times 0.6 = 0.120$ 元

烧滑石： $0.02 \times 1 = 0.02$ 元

牛骨灰： $0.08 \times 5 = 0.4$ 元

石灰石： $0.09 \times 6 = 0.45$ 元

四氧化三铁： $0.03 \times 30 = 0.9$ 元

二氧化钛： $0.04 \times 70 = 0.21$ 元

氧化二钒： $0.005 \times 100 = 0.5$ 元

氧化铜： $0.02 \times 30 = 0.6$ 元

二氧化锰： $0.04 \times 45 = 1.8$ 元

可得每千克釉干粉的成本为：5 元

由料：水=1:0.8 可得每千克釉浆的成本为： $5 / (1 + 0.8) = 2.78$ 元

6.2 能耗、水电设备折旧费用

设水电费、人工费、折旧费等共占釉料成本费用的 15%

则： $2.78 \times 15\% = 0.42$ 元

则配置一千克金属光泽釉大概需要成本 0.42

按照每一千克金属光泽釉可喷 1.25 平方米计算，那么每一平方金属光泽釉所需成本为 0.42 左右

6.3 利润与税收

根据市场调查，每一平方米金属光泽釉面砖可卖 20 元左右，而在喷釉的过程中每一平方米大概会损失釉料成本 0.5 元左右。得每平方米实际成本为：

$0.42 + 0.5 = 0.92$ 元

税收为总收入的 20%，则一共要交的税收为：

$20 \times 20\% = 4.0$ 元

减去所有成本税收得配置一千克釉料时还有 $(20 - 4.0 - 0.92) / 0.92 = 16.40$

因此，无铅金属光泽釉大批量生产是很有经济效益的.

7 参考文献

- [1]姚道德.金属光泽釉的研究.陶瓷工程.1995 第 1
- [2]李家驹.陶瓷工艺学.中国轻工业出版社.2001
- [3]张振禹.仿铜金属光泽釉产生金属光泽的机理研究.中国陶瓷.1991(6):5~8
- [4]蔡伟青.金属光泽釉热喷涂设备设计的几个问题.山东工业陶瓷研究设计院.2000
- [5]马光华.建筑陶瓷工艺学.江西：景德镇陶瓷学院.2005 年 9 月修订版
- [6]孙再清.金属光泽颜色釉.景德镇陶瓷学院.硅酸盐通报
- [7]黄卫云.仿银金属光泽釉的研制.景德镇陶瓷学院科技信息服务部.江西省陶瓷研究所
- [8]黄剑锋.CuO-MnO₂-V₂O₅-Fe₂O₃ 系金属光泽釉的研制.西北轻工业学院.2001(6):22~24
- [9]素木洋一.釉及色料（上/下册）.中国建筑工业出版社
- [10]周健儿.仿金属光泽釉的研制.江西：景德镇陶瓷学院.陶瓷学报.1993
- [11]曹春娥.无机材料测试技术.武汉理工大学出版社.2001
- [12]胡志强.无机材料科学基础课程.化学工业出版社 2004
- [13]成岳.工程实验法
- [14]徐正.李晓云.建筑墙面砖金属光泽釉的研制.中国陶瓷 2001 第 5 期
- [15]耿毅.金属釉面砖的研制.陶瓷.1995(4)34~35
- [16]夏光耀.瓷质外墙砖金属光泽釉的研究.陶瓷.1998(1):34~35
- [17]孙家跃.无机材料制造与应用.化学工业出版社.2001.9
- [18]刘润霄.金属釉的研制.佛山陶瓷.1999(4):17~18
- [19]余筱勤.金属光泽油工艺研究.中国陶瓷.2002.38(1)36~38
- [20]李晓池.樊子民.工晓刚.金光釉产生黄色金属光泽的机理研究.西安科技学院学报.第 24 卷第 2 期

8 致谢

本课题是在罗婷和刘昆老师共同悉心指导下完成的，在实验过程中得到了很多老师和同学的技术性指导，他们不仅为我提供了实验的物质基础，而且在实验过程中给予我技术要点指点，使我对高温无铅金属光泽釉的产生机理、制备方法、影响因素等有了深层次的认识和了解，与此同时我还掌握了一些科学研究的基本方法和研究思路，这对我今后的学习和工作有很大的帮助。

在这次课题实验过程中，我竭尽所能把四年里所学到的只是运用在实验过程中，经过借鉴前人的最终经验研制了高温一次烧成无铅金属光泽釉。当然，也还有很多地方有待进一步研究。在撰写论文过程中，做了大量的知识调整以及实验数据的整理，力求做到句句有论证，步步有依据。但由于我做实验的经验不足以及知识水平能力有限，难免存在一些可大可小的问题，敬请各位老师批评与指导，谢谢！