

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本 科 生 毕 业 论 文

铜绿釉的研制

Development of cope green glaze

学 号： 201030451327

姓 名： 章淑琴

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： 包启富

完成日期： 2014 年 5 月

景德镇陶瓷学院毕业设计（论文）任务书

院（系） 科技艺术学院工程系

2013 年 10 月 10 日

专业	材料物理	班级	10 级
学生姓名	章淑琴	指导老师	包启富
题目	铜绿釉的研制		
<p>主要研究内容和设计技术参数：</p> <ol style="list-style-type: none">1. 配方组成对铜绿釉效果的影响。2. 制备工艺对铜绿釉效果的影响。3. 烧成制度对铜绿釉效果的影响。			
<p>基本要求（含成果要求）：</p> <ol style="list-style-type: none">1, 通过研究不同的配方组成和工艺制度，获得良好的铜绿釉。2, 通过引入 CuO 为发色剂，获得良好的铜绿釉。3, 通过显微结构分析，解释铜绿釉与工艺因素间的关系。			
<p>工作进度计划：</p> <p>第 1-2 周：研讨实验安排，查找资料，准备实验用料及工具</p> <p>第 3-4 周：可行性研讨，针对教师提出的要求开展探索性实验</p> <p>第 5-6 周：根据可行性实验结果，制定出完整的研究方案与计划，开展实验</p> <p>第 7-10 周：工艺实验结束，总结工艺实验数据与结果分析</p> <p>第 11-12 周：样品结构分析（光学显微镜分析、晶相分析、膨胀系数分析）</p> <p>第 13-14 周：论文撰写</p> <p>第 15-16 周：论文审核打印、递交</p>			

摘 要

铜绿釉在我国古代名瓷中是不可或缺的釉色之一，是以 CuO 为着色剂的石灰釉，在还原气氛中烧制呈红色，在氧化气氛中烧制则呈绿色，所以这些以 CuO 为着色剂的绿釉被称为“铜绿釉”。

本实验采用钾长石、石英、石灰石、骨灰、氧化铜、碳酸铜等原料，采用单因素实验法和正交实验法相结合，分别考察了配方组成及工艺条件对铜绿釉釉面效果的影响。

研究表明：在氧化气氛下烧成温度为 1280°C ，球磨时间为 10 分钟，釉层厚度控制在 0.3 到 0.5mm 时，得到釉面效果最好的铜绿釉，其配方组成为 (wt%)：当配方中 CuO 的含量超过 5.4，易使釉面产生大量的黑色；石灰石的含量低于 12.6 会引起釉面开裂，超过 20.6 则会影响熔融温度，出现气孔。

关键字：铜绿釉 CuO 烧成制度 釉面效果

Abstract

Green glaze is one of the indispensable glaze color in the Chinese ancient coating. CuO is the coloring lime glaze. Firing them in reducing atmosphere turn to red, firing them in the oxidizing atmosphere turn to green . So the green glaze colorant use CuO is called the “ copper green glaze”.

This topic adopts many raw materials like feldspar, quartz, limestone, bone char, copper oxide and copper carbonate, and uses single fact experiment combined with orthogonal experimental method respectively investigates the effects on the glaze color.

The results show that the sintering temperature is 1280 °C under oxidizing atmosphere, the ball mill for 10 minutes, glaze layer thickness control from 0.3 to 0.5 mm, get the best green glaze glaze effect, the formula composition (wt %) : more than 5.4 when the content of CuO in the recipe, easy to make the glaze produces a large amount of black; Limestone content is lower than 12.6 can cause glaze craze, more than 20.6 will affect the melting temperature, porosity.

Keyword: Copper green glaze CuO Firing system Glaze effect

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
1 前 言.....	1
2 文献综述.....	2
2.1 釉的定义.....	2
2.2 釉的分类.....	2
2.3 釉的组成.....	3
2.4 铜绿釉的分类.....	6
2.5 釉料的制备和施釉.....	7
2.5.1 釉料配方的确定.....	7
2.5.2 釉料配方的计算.....	8
2.5.3 釉浆工艺性能.....	8
2.5.4 施釉.....	8
2.6 影响铜绿釉呈色机理和主要因素.....	9
3 实验部分.....	11
3.1 实验原料.....	11
3.2 实验所用仪器及设备.....	12
3.3 试验工艺流程.....	13
3.4 实验内容.....	14
3.4.1 探索性实验.....	14
3.4.2 Si/Al 比对铜绿釉釉面效果的影响.....	14
3.4.3 氧化铜的加入量对铜绿釉釉面效果的影响.....	15
3.4.4 石灰石的加入量对铜绿釉釉面效果的影响.....	15
3.4.5 正交实验.....	16
3.4.6 烧成气氛对铜绿釉釉面效果的影响.....	17
3.5 性能表征.....	17
3.5.1 色度测试.....	17
3.5.2 膨胀系数的测试.....	17
4 实验结果与讨论.....	18
4.1 硅铝比对铜绿釉釉面效果的影响.....	18
4.2 氧化铜的加入量对铜绿釉釉面效果的影响.....	18
4.3 石灰石的加入量对铜绿釉釉面效果的影响.....	20
4.4 正交实验.....	21
4.5 烧成气氛对铜绿釉釉面效果的影响.....	23
5 结 论.....	24
6 经济分析.....	24

6.1 船用主要原料价格（元/吨）	25
6.2 成本核算.....	25
6.3 能耗、水电设备折旧费用.....	25
6.4 税收和利润.....	25
致谢.....	27
参考文献.....	28

1 前 言

铜绿釉又叫孔雀绿，是我国古代名瓷之一，以其绚丽的釉色而著称，一直以来深受人们的喜爱，我国在汉代就已经用铜做这色剂烧铅绿釉了，到了宋代，瓷器上用到绿釉的已经很常见了，但是，在明代的铜绿釉烧制成熟之前，绿釉基本上是呈深暗青绿色，并没有达到亮翠的效果。成功的绿釉都是明清时期的产品。

孔雀绿即铜绿釉是一种以铜为着色剂的低温色釉，最早见于宋代磁州窑。明成化时，景德镇开始在瓷器上摩烧单一的孔雀绿釉。其烧造方法有两种：一是在干燥了的坯上面直接施釉烧制，这样的釉面易开片剥落；一是在白釉器上罩釉烧成，釉面剥落者少。

铜绿釉的釉色明亮莹润，采用高温下不易流动的石灰釉料，以便多次施釉以增加釉层的厚度。在 1280℃ 的氧化气氛下烧制，釉层透亮，釉质莹润。随着科学技术的日新月异和国民经济的发展，人们对陶瓷业更加关注，对釉面装饰的要求也越来越高，更注重于其高雅、美观的装饰效果和艺术效果，因此铜绿釉也成为了陶瓷装饰的重要釉种。

本课题采用石灰釉为基础釉，采用科学的研究方法来研究绿釉发色的原因，采用钾长石、石英、方解石等基础原料，外加了 CuO 微量发色剂。实验采用正交试验法和单因素实验法，研究配方组成和制备工艺对铜绿釉呈色的影响及其规律进行科学探讨，获得到较好的艺术效果。

2 文献综述

2.1 釉的定义

釉是施于陶瓷坯体表面上的无色或有色的一层极薄的玻璃质层。根据坯体的性能要求，用天然的矿物原料和化工原料按一定比例配合，球磨制成釉浆，施于坯体表面，在一定温度和气氛下烧制而成。施釉的目的是为了改善陶瓷制品的外观或者提高陶瓷制品的性能。

2.2 釉的分类

我国釉的发展日新月异，从东汉单一的以钙为主要溶剂的釉，到宋代以钙和钾为只要溶剂的釉，到现在根据所要求的性能做相应溶剂的釉，我国习惯以主要熔剂命名釉料，如以石灰石做主要熔剂的釉，被称作石灰釉，以长石做主要熔剂的釉，被称作长石釉等等。

没有施釉的陶瓷制品通常会出现表面粗糙无光、易吸湿、易沾污、易侵蚀等弱点，即便烧结程度很高，也会影响它的美观、卫生等性能。当在坯体表面上施釉时，陶瓷制品烧制后，表面有光泽、坚硬且不吸水，改善陶瓷制品的光学、力学、电学、化学等性能不说，而且对提高了陶瓷制品的实用性和艺术性。因此，在陶瓷制品表面施釉是必要的。

釉的用途非常广泛，根据外观和性能的不同，釉的种类繁多，同一种釉命名也会不同，按照不同的颜色性能等，一种釉就可以有好几种命名的方式，目前还没有统一的分类方法，例如长石釉，也能叫透明釉、高温釉、碱釉等，现在仅仅介绍几种常见的分类方法。

按照烧成温度分类

- (1) 低温釉：烧成温度小于1120摄氏度。
- (2) 中温釉：烧成温度介于1120摄氏度-1300摄氏度。
- (3) 高温釉：烧成温度大于1300摄氏度。

按照烧成后的釉面特征分类

可分为透明釉、乳浊釉、半无光釉、单色釉、纹理釉、碎纹釉和颜色釉等。

按制备方法分类

- (1) 生料釉：直接将全部原料加水，制备成釉浆。
- (2) 熔块釉：是将配方中的一部分原料预先熔融制成熔块，然后再与其余原料混合研磨制成釉浆。其目的在于消除水溶性原料及有毒性原料的影响。
- (3) 盐釉：此釉不需事先制备，而是在煅烧至临近烧成温度时，向燃烧室投入食盐、锌盐等，使之汽化挥发并与坯体表面作用形成一层薄薄的釉层。这种釉在化工陶瓷中应用较广。

按主要熔剂或碱性组分的种类分类

这种分类方法是依据釉中碱性成分之间的相互比例关系进行划分的，通常以占釉式中碱性成分总量的50%为具体衡量尺度。它不仅直观，同时还能明确显示釉的化学组成特点。因此，非常实用。

(1)长石釉：熔剂主要成分是长石或长石质矿物。这种釉的特点是硬度较大，光泽较强，略带乳白色，富有柔和感，熔融范围较宽，与高硅质坯体结合良好。

(2)石灰釉：主要熔剂为钙的化合物(如碳酸钙)，碱性组成中可以含有、也可以不含有其他碱性氧化物，这种釉的特点是弹性好，富有刚硬感，与高铝质坯体结合较好，透光性强，对釉下彩的显色非常有利。但熔融温度范围较窄，还原气氛烧成时易引起烟熏。

(3)镁质釉：为了克服石灰釉熔融范围较窄、烧成难以控制的缺点，在石灰釉中引入白云石和滑石。这种釉的特点是熔融范围宽，对坯体适应性强，膨胀系数小，不易出现发裂，对气氛不敏感，不易发生烟熏，有利于白度和透光性的提高。但釉浆易沉淀，与坯黏着力差，烧后釉面光亮度不及石灰釉。

(4)其他釉：若釉式中某两种碱性成分的含量明显高于其余碱性成分，其釉即以两种成分相称，如氧化钙和氧化镁含量处于较高比例(一般大于等于0.7)，即为石灰镁釉。此外，还有锌釉、锆釉、铅釉、石灰锌釉、铅硼釉等。

按烧釉速度分类

可分为易熔釉、难熔釉等。

按烧成方法分类

一次烧成釉、二次烧成釉等。

按主要着色剂分类

(1)铁红釉：是一种以铁为着色剂，采用液相分离着色，是一种由朱红到深红色的铁结晶釉。

(2)铜绿釉：是一种以铜为着色剂，在氧化气氛下烧制而成的孔雀绿釉等。

按物理性能分类

(1)低膨胀釉：膨胀系数小的釉；

(2)半导体釉：是具有特殊性能的用于高压电瓷上的釉；

(3)耐磨釉：具有耐磨性质的釉，如地砖等。

2.3 釉的组成

釉用原料包括化工原料和矿物原料，釉的性能是由釉用原料提供的氧化物决定的。下面介绍釉中的氧化物以及引入这些氧化物所用的原料。

(1) SiO_2 氧化硅是生成玻璃质的生成体部分,在日用陶瓷釉料中一般含量在60%-75%之间；主要以石英的形式加入，粘土和长石中也提供氧化硅组成。其作用主要有以下几点：

- ①釉料中氧化硅含量的提高能够影响釉的主要机械性能。
- ②提高熔融温度和粘度。
- ③赋予釉以高的机械强度和硬度。
- ④提高釉的抗化学腐蚀能力。
- ⑤降低釉的膨胀系数。

(1)从釉的熔融性能来讲, 氧化硅与碱性氧化物的分子比: $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}+\text{RO}$ 决定釉是易熔还是难熔。 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}+\text{RO}$ 的比值在 2.5 — 4.5 之间的釉易熔,而比值超过 4.0 的釉熔融温度过高而难熔。

(2) Al_2O_3 主要由高岭土和其他粘土矿物、长石来引入, 其主要作用如下:

- ①提高釉的耐化学侵蚀能力。
- ②提高釉面硬度。
- ③降低釉的膨胀系数。
- ④提高釉的熔融温度。

在确定了釉的烧成温度之后, 氧化铝的含量就只能在有限的范围之内变化了。我国一些日用陶瓷厂所用釉料中的氧化铝含量(按釉式得出)在 0.3-0.7 摩尔之间。氧化铝的含量提高会使熔融温度提高。因此, 氧化硅的含量确定后, 氧化硅和氧化铝的分子比值一般控制在 7-10 之间为佳。

(3) CaO 氧化钙是从方解石、大理石或白云石中引入的, 使用白云石同时也会获得 MgO 。其主要作用为:

- ①氧化钙和氧化硅形成玻璃, 具有增加坯与釉的结合性能的作用。
- ②提高釉的硬度, 并且能使釉的光泽度得到增强。

使用时应注意, 氧化钙的用量不宜过量, 一般超过 18% 就会使釉面的结晶增强, 从而导致釉层产生失透现象。

(4) MgO 在釉料中增加氧化镁一般是通过滑石(煅烧滑石)的办法。 MgO 的主要作用在于:

- ①降低玻璃的膨胀系数, 促进坯釉中间层的生成, 从而减弱釉的碎裂倾向。
- ②采用滑石引入氧化镁, 可以增加釉料的乳浊性, 提高制品釉面白度。

(5) $\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ 碱金属具有较强的熔剂作用, 它们能降低釉的熔融温度, 使釉具有良好的透明度, 同时也能降低釉的抗化学侵蚀的能力。

氧化钠增大玻璃的膨胀系数, 降低弹性性能。氧化钠主要以长石, 特别是钠长石为原料引入。此外, 还可以碳酸钠的形式引入。

氧化钾与氧化钠不同, 氧化钾能降低釉的膨胀系数, 增加釉的弹性, 对热稳定性有利。增加氧化钾对釉的抗水溶蚀性能也比氧化钠高。钾长石是引入氧化钾的主要原料, 当然通过 KNO_3 也可引入氧化钾。

氧化锂在我国日用瓷生产的釉料中用得非常少, 主要是因为含锂的天然矿物(硅辉石)比较少, 而且锂还有其他重要用途, 从它的熔剂性质来说, 在使用量(重

量百分比)相同的情况下, 氧化锂是碱金属氧化物中最强烈的熔剂。

(6)ZnO 氧化锌是我国日用瓷生产中作为制釉原料比较常见的, 通常是用工业生产的氧化锌来引入, 它的颜色是带微黄的白色。

在釉中加入氧化锌对釉的机械性能, 熔融性能和耐热性能都能起到良好加强作用。

- ①氧化锌具有一定的熔剂效应。
- ②可以降低膨胀系数, 因此可以防止碎裂倾向。
- ③能够增加釉的光泽和白度。
- ④提高釉的弹性。
- ⑥能使釉的成熟范围变宽。

(7)BaO 通过 BaCO_3 引入 BaO 有利于提高釉的折射率, 增强光泽, 但 BaCO_3 有毒性, 在使用时必须注意。

(8)PbO PbO 是最强的助熔剂, 能与 SiO_2 和 B_2O_3 化合形成玻璃, 由 Pb_3O_4 (铅丹) 或密陀僧 (PbO) 和碱式碳酸铅 (ZPbCO_3 $\text{Pb}(\text{OH})_2$) 引入。它的优点是:

- ①折射率高釉面光泽好。
- ②与碱金属相比可以降低釉的膨胀系数, 但铅含量过多时反而会增大。
- ③降低釉熔体的粘度, 增加釉的流动性。
- ④显著扩大熔融釉的范围。
- ⑤剧烈降低釉的划痕硬度。(此为缺点)
- ⑥增加抗张强度, 降低弹性模量。

在陶瓷工业上所用各种铅化合物都是带有毒性的, 但制成熔块或多或少有所避免, 减少了这项缺点。对于生铅釉, 如果操作不当, 很容易被还原, 导致釉面呈灰、黑色。

(9) B_2O_3 是强助熔剂, 主要由硼砂、硼酸引入, 其作用为:

- ①硼化合物极易熔融, 易与熔融的硅酸盐混合。
- ②能增大釉对光的折射率, 提高釉面光泽度。
- ③在较低温度下有助于形成高黏度玻璃, 但在较高温度时, 釉的流动性增大, 因此便于釉的流动。
- ④降低釉的膨胀系数。
- ⑤熔融物不但本身不结晶, 而且有阻止其他化合物结晶的倾向, 故可避免釉出现失透现象。
- ⑥对于着色氧化物的溶解性很强。
- ⑦增加弹性、降低抗折强度。

(10)其他氧化物及原料

在瓷釉中加入 ZrO_2 或锆英石 (ZrSiO_4) 可提高釉面白度和耐磨性, 而且能增大抗釉龟裂性和釉面硬度, 实验证明引入 7% 锆英石就可以提高白度 8%。在釉中

引入缎烧骨灰可以提高光泽度，并使釉面柔润。

碳酸锶对降低釉的熔融温度，提高釉面光泽，扩大烧成范围有很大的作用。例如在日用瓷中若以氧化锶代替氧化钙，可增加釉的流动性和溶解度，降低软化温度，少许提高热膨胀系数。在含锆釉中，以锆化合物代替 BaO 或 CaO，将加快釉坯中间层的化学反应。

瓷粉作为调节釉料的原料，在我国南北方瓷区有比较成功的经验。用带釉或不带釉的瓷片，经过粉碎加入釉料中，以取代一部分的长石用量，可以提高釉的熔融温度和降低釉的粘度。采用废瓷粉作原料还有减少釉面针孔，提高白度等作用^[9]。

至于釉料中使用的乳浊剂如 SnO₂、TiO₂、ZnO、铈化合物、氟化物、磷酸盐等。这些当中以 TiO₂ 的折射率最大，在 70℃-800℃烧成的珐琅中是非常不错的乳浊剂。而且，在瓷釉中也使用着色剂可以增加日用瓷的艺术价值、观赏价值。这些着色剂包括锰、铬、钴、铁、镍、铜的氧化物或化合物^[9]。

2.4 铜绿釉的分类

绿釉是含氧化铜的石灰釉，它在还原气氛中呈红色，在氧化气氛中则呈绿色。我国传统的绿釉和绿彩都是以铜作着色剂，属于铜绿釉。

我国在汉代就已用铜作着色剂烧铅绿釉，宋代瓷器上的绿釉已较普遍。但是，在明代孔雀绿烧成熟以前，所有的绿釉都呈深暗青绿色，没有达到亮翠的程度。所以，成功的绿釉都是明清时期的产品。如高温绿釉中的郎窑绿，苹果绿，低温绿釉中的孔雀绿、瓜皮绿和秋葵绿等等。

孔雀绿亦称“法翠”，也叫翡翠釉或吉翠釉。釉色有深浅二种；深者色葱翠，釉内有细碎片纹，而且衬有酱白釉底，釉色鲜明艳丽；前者主要在彩釉中配合使用，如茄皮紫等釉器，常加上孔雀绿。若将孔雀绿敷盖于青花上，则青花色调变黑，颇有宋代磁州窑孔雀绿黑花的效果。

松石绿又叫秋葵绿，是清雍正时期创烧的绿釉新品种。现代配方系用硫酸钡、碳酸钙、硼酸等配制而成。其呈色为淡黄色中微微发绿，与绿松石色泽相似，故名“松石绿”。

苹果绿釉是绿釉之一，是为豇豆红的“窑变”异色。釉面苔绿成片，其间泛红晕，如苹果色泽。其呈色原理是制品在窑内最后阶段误被氧化，铜变成氧化铜，导致釉的大部分或全部变成绿色。苹果绿本应是豇豆红烧制的失败之作，但因其“满身苔点泛于桃花春浪间”却起到意想不到的效果，反而成了珍贵的瓷器釉色品种。

郎窑绿釉是绿釉之一，为郎窑红的“窑变”品种，又称“绿郎窑”。其呈色原理是郎窑红制品在窑内烧成的最后阶段，因铜红釉误被氧化，使釉中的低价铜变成高价铜，从而使器物里外釉面均呈现浅绿色。郎窑绿始烧于清康熙，即与郎

窑红同一时期，釉色浅翠，玻璃质强，色泽莹澈，有的微绿中泛蛤蜊光，又被称为“绿哥瓷”、“苍蝇翅”。

翠绿釉是绿釉之一，颜色较“豆绿”稍深沉，属高温绿釉，在 $1280^{\circ} \sim 1320^{\circ}$ 窑温下烧成。翠绿釉烧成后相当稳定，宜作为色地在其上彩绘。

不同时期、不同朝代所拥有的类目不同，有花瓶、青瓷、茶具等等，所代表的也是这个时期所独属的一种陶瓷文化气息。

2.5 釉料的制备和施釉

2.5.1 釉料配方的确定

（一）确定配方的原则

根据坯体的烧结性质来调节釉的熔融性质：釉料必须在坯体烧结温度下成熟并具有较宽的熔融温度范围（不小于），在此温度范围内釉熔体能均匀铺在坯体上，不被坯体的微孔吸收造成干釉，在冷却后能形成平整光滑的釉面；

使釉的热膨胀系数与坯体热膨胀系数相适应：一般要求釉的热膨胀系数略低于坯体的热膨胀系数，两者相差程度取决于坯釉的种类和性质。

坯釉的化学组成要相适应：为了保证坯釉紧密结合，形成良好的中间层，应使两者的化学性质，既要相近又要保持适当差别。一般以坯釉的酸度系数来控制。酸性强的坯配酸性弱的釉，酸性弱的坯配以偏碱性的釉，含高的坯配长石釉，含高的坯配石灰釉。

正确选用原料：釉用原料较坯用原料复杂得多，既有天然原料又有多种化工原料。天然原料主要有石英、长石、粘土、石灰石、滑石等。釉料中最好由长石而不是由粘土引入，以避免因熔化不良而失去光泽。为提供釉浆的悬浮性，釉中的部分地由粘土引入，其用量应限制。引入碳酸钡可使釉更加洁白或增大乳白感；

（二）釉料制备方法：

（1）借助于成功的经验：借助于其他声场单位成功的经验，结合情况，通过计算，调整和试验等方法，以获得满意的釉料配方；

（2）借助三元相图：每种陶瓷釉料都有其基本成分，通过三元相图观察组成点位置；

（3）参考测温锥的化学组成设计配方：将测温锥加热到使其达到透明光泽釉成熟状态时所需温度对应的锥号；

（4）采用釉料的系统调试方法：在上述的几种方法基础上来进行的，它可以从变化一个到三个的釉化学组成来设计直接获得最佳的配方；

采用正交实验设计：该方法可以减少实验次数，获得最佳因子组合，其实质是利用数理统计中排列组合原理来安排各因子和水平数，并采用方差分析等手段来分析各因子的作用效果。

2.5.2 釉料配方的计算

生料釉的计算可参照坯料的配方计算进行；

熔块釉的计算包括两部分，即熔块和生料应分别进行计算：熔块的配制原则，由配合料质量计算熔块熔融后的质量，熔块中的酸性成分须含，但如果加入，则与之比宜大于或等于，因为硼酸盐溶解度大；

熔块釉的计算

按熔块配制原则，确定熔块组成。先计算出熔块的釉式，再根据熔块的釉式，计算出熔块原料的配料量。根据所要求的熔块釉的釉式，以已配好的熔块料为其中一种原料，配以其余的原料进行熔块釉配料量的计算。

2.5.3 釉浆工艺性能

不论是生料釉还是熔块釉，釉浆工艺性能对烧成后的釉面质量和性能都有很大的影响。釉浆工艺性能主要包括：

1) 釉浆细度

釉浆细度直接影响釉浆的悬浮性和粘度，也影响釉浆与坯体的粘附能力、釉的熔化温度以及烧后制品的釉面质量。一般说来，釉浆细则悬浮性好，釉的熔化温度相应降低，有利于坯釉中间层的形成。但釉浆过细，会使浆料粘度增大，施釉时易形成过厚釉层，干燥后易产生裂纹。

2) 釉浆浓度

釉浆浓度对施釉时间和釉层厚度起决定作用。釉浆浓度较大时，易获得较厚的釉层。但过浓的釉浆会使釉层厚度不均，易开裂、缩釉。釉浆浓度较小时，要达到一定厚度的釉层需延长施釉时间。釉浆浓度的确定取决于坯体的种类、大小及采用的施釉方法。

3) 流动性和悬浮性

釉浆的流动性是施釉工艺中重要的性能指标之一。釉浆的细度和含水量是影响釉浆流动性的重要因素。细度增加，可使悬浮性变好，但太细时釉浆变稠，流动性变差，导致釉层厚度不均；增加水量可稀释釉浆，增大流动度，但会降低釉浆的浓度，使釉浆与在生坯上的粘附性变差。改善釉浆流动性的有效方法是加入稀释剂，如偏硅酸钠、碳酸钾、阿拉伯树胶及鞣质减水剂等。

釉浆的悬浮性是釉浆稳定的重要标志。增大颗粒细度，釉浆的悬浮性能变好。另一方面，颗粒级配也很重要，大颗粒比例大时悬浮性能变坏。少量加入羧甲基纤维素（CMC）、聚丙烯酰胺（PAM）等釉浆性能调节剂可使釉浆不同程度地絮凝，改善悬浮性能。

2.5.4 施釉

又称上釉、挂釉、罩釉。是指在成型的陶瓷坯体表面施以釉浆。其方法有蘸

釉、荡釉、浇釉、刷釉、吹釉、喷釉、轮釉等多种。按坯体的不同形状、厚薄，采用相应的施釉方法。施釉工艺是古陶瓷器制作工艺技术的一种，是指在成型的陶瓷坯体表面施以釉浆。主要有蘸釉、荡釉、浇釉、刷釉、洒釉、轮釉等七种方法，按坯体的不同形状、厚薄，采用相应的施釉方法。蘸釉又叫“浸釉”，为最基本的施釉方法之一。将坯体浸入釉浆中片刻后取出，利用坯体的吸水性，使釉浆均匀地附着于坯体表面。釉层厚度由坯体的吸水率、釉浆浓度和浸入时间决定。明清以前瓷器多用此法加釉，器物上的釉汁往往不到底足，上部有釉而下部露胎。荡釉即“荡内釉”，把釉浆注入坯体内部，然后将坯体上下左右施荡，使釉浆布满坯体，再倾倒入多余的釉浆，随后坯体继续回转，使器口不留残釉。有一次荡釉的，也有两次的，但不能多过两次，否则容易产生气泡。荡釉法适用于小而腹深的制品。釉浆过浓会使釉色厚度不均匀，易出现开裂缩釉等现象；釉浆浓度较小时，想要达到一定的厚度需要延长施釉时间

2.6 影响铜绿釉呈色机理和主要因素

（一）呈色机理：

在铜绿釉中，Cu 主要以 CuO 的形式存在，铜系色釉复杂多变，主要是 Cu^{2+} 进入了釉的玻璃体中。 Cu^{2+} 一般是由 6 个或更多氧离子所包围，因氧离子对半径大的阳离子屏蔽不完全，使阳离子的部分正电场进入着色离子的氧多面体中，从而使其配位场的分裂能下降，吸收带向长波方向移动，这样所观察到的颜色则从绿、蓝绿向蓝的方向过渡。我们本次实验就是要将颜色控制在绿色和绿色到蓝绿的范围内为目的。

（二）主要因素：

1、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比例和 Al_2O_3 、 SiO_2 的含量

在铜绿釉中 Al_2O_3 和 SiO_2 是两个重要的组分， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的比例至关重要， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 在 1：6-1：10 之间才可以制出光泽漂亮的铜绿釉。

SiO_2 的含量直接影响铜绿釉的质量，当 SiO_2 的含量过低时，因釉中生成的玻璃相不足而致使釉面不够光滑细腻，并且容易吸污，同时还会产生釉面开裂现象，这可能由于 SiO_2 含量太少而引起釉中的空间结构不够稳定的缘故；反之， SiO_2 量过高，不仅会使釉生成玻璃相而形成光泽釉，而且还会提高釉的熔融温度和熔体粘度，容易使釉面生成针孔，这是由于各种原料在熔融过程中生成的气体难以排除干净的缘故，同时适量的 SiO_2 将会增加釉面的机械强度、硬度、耐化学腐蚀性。

Al_2O_3 含量也直接影响铜绿釉的质量， Al_2O_3 能增加釉熔体的粘度，又能抑制釉生成大颗粒结晶，故它是结晶的抑制剂。适量的 Al_2O_3 可促进微细晶粒的形成，有利于获得铜绿釉。显然若 Al_2O_3 含量过低时不利于抑制釉面结晶，导致生成大颗粒结晶，使釉面粗糙；若 Al_2O_3 含量过高时将显著地提高烧成温度和玻化

温度，容易造成生烧而导致釉面粗糙。同时适量的 Al_2O_3 可以提高釉的硬度、机械强度、抗风化能力以及克服釉裂现象。显而易见，在无光釉中不仅要控制好 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的比例，而且要控制好 SiO_2 和 Al_2O_3 含量。由于矿物原料长石、粘土、滑石和石英粉引入 Al_2O_3 和 SiO_2 ，不足部分可加入 Al_2O_3 粉，予以调节。

2、着色剂的量

大家都知道液体中的二价铜离子是蓝色的，而铜绿釉中的二价铜离子其实也有呈蓝色的，但是总体还是绿色的。随着着色剂的增加，二价铜离子增加，但是总的氧离子是有限的，二价铜离子的增加会导致蓝色铜离子的比例增加，从而导致釉面颜色往蓝色方向发展。

3、基础釉的酸碱度

铜绿釉和铜蓝釉的呈色剂都是氧化铜，之所以一个是蓝色一个是绿色，主要的差别来源与它们的基础釉的酸碱度的差异，铜蓝釉的基础釉的碱性要比铜绿釉的碱性要强，所以我们要控制好基础釉的酸碱度，尽量让颜色呈现出绿色。

4、烧成气氛

绿釉的着色剂 CuO 可以做三种颜色釉的着色剂，分别是铜红釉，铜绿釉，铜蓝釉，其中铜红釉和其他两种釉的差异最大，铜红釉中主要呈色的是 Cu_2O 胶粒和 Cu^0 胶粒，这两种粒子都是在还原的气氛下氧化铜被还原的产物，而铜绿釉需要在氧化的气氛下，保持铜离子的电价为-2，所以本次实验我们选用氧化的烧成气氛。

3 实验部分

3.1 实验原料

本实验坯料为景德镇市场采购的高白泥，采用注浆成型。釉料采用一般陶瓷釉用的天然矿物原料以及一些化工原料。其化学成分见表 3-1：

表 3-1 实验所用原料及其化学组成

Table3-1 Chemical compositions of raw materials									
原料	化学组成								合计
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I.L	
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
碳酸钡									工业纯
骨灰									工业纯
氧化铜									工业纯

各种原料在釉中的作用：

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着色能力的作用，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。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.碳酸钡

碳酸钡可以做无光釉的助熔剂，用量较大时（通常大于 0.15mol ），如用量较小时（通常小于 0.15mol ），可以改善制品釉面的光泽度和力学强度。碳酸钡在一定程度上可增加釉抗有机酸侵蚀的能力。

5.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，与锆英石同时引入，乳浊作用更明显，可提高白度。

3.2 实验所用仪器及设备

实验所用仪器及设备如表 3-2 所示：

表 3-2 实验所用仪器和设备

Table3-2 The list of instrument needed in experiment

名称	型号	台数	产地	用途
电子天平	JA5003	1	上海	称量原料、试样
行星式球磨机	QM-3SP2	1	南京	球磨原料
恒温磁力搅拌器	JB90—D	1	上海	搅拌
电热恒温干燥箱	OHG-9202-3S	1	上海	干燥
高温炉	KSL-1700X-A4	1	合肥	烧成
白度仪	WSB-L	1	上海	测釉的白度
光度仪	KGP60	1	深圳	测釉的光泽度

压片机

T69YP—24B

1

天津

制作坯体

除了需要上述仪器设备以外，还需要烧杯（100ml）、量筒（10ml、5ml）、玻璃棒、滴管、滤纸、漏斗、铁架台、碾钵、药品勺、称量纸、试管刷等常用实验用品。

3.3 试验工艺流程

将所用的矿物原料按照化学计量比进行称料，球磨，将泥料放入球磨罐中球磨，使其混合均匀。施釉后的试样在 60-100℃的烘箱中干燥 5 小时，在烧成温度 1280℃下烧成。

工艺流程见图 3-1

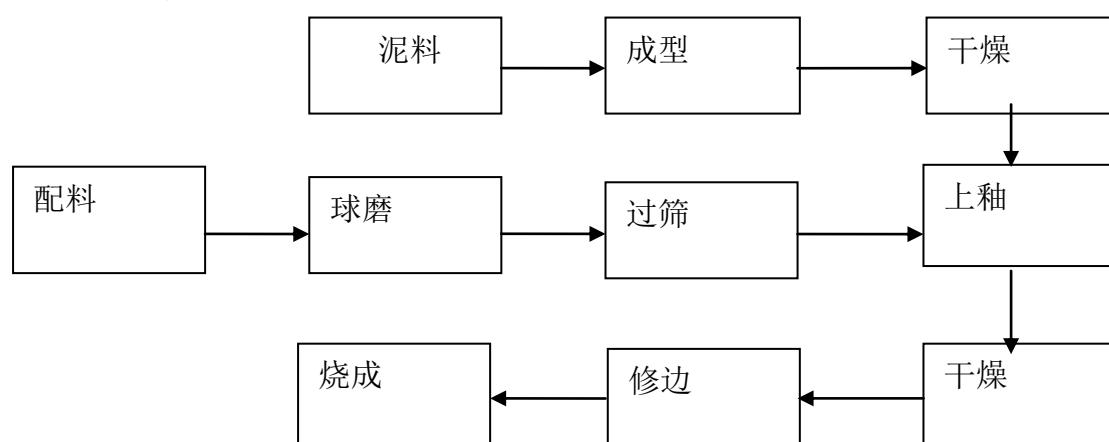


图 3.1 工艺流程图

Fig3.1 Experiment flow chart

工艺参数：

- 1) 制配工艺：料：球：水=1:2:0.7；
- 2) 时间：10min；
- 3) 细度：过 250 目筛，筛余≤0.1%；
- 4) 方式：浸釉；
- 5) 厚度：0.3-0.5mm；
- 6) 烧成制度：烧成曲线见图 3-2；

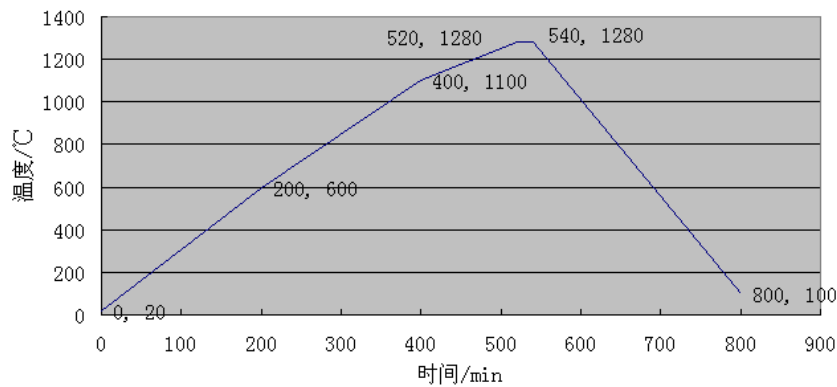


图 3.2 烧成曲线

Fig3.2 Firing system curve

3.4 实验内容

3.4.1 探索性实验

本实验通过引入钾长石、石英、石灰石、滑石、高岭土等为基础釉料，外加碳酸钡和氧化铜。探讨钾长石、石英、石灰石、氧化铜、单因素变量对铜绿釉釉面效果的影响。

通过查阅相关资料，选定以下配方进行探索性实验。该探索性实验配方如表 3-3 所示（单位：wt%）：

表 3-3 探索性实验的配方

Table3-3 Exploratory experiment formula

组成	钾长石	石英	石灰石	滑石	高岭土	碳酸钡	骨灰	氧化铜
含量	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	4.2

3.4.2 Si/Al 比对铜绿釉釉面效果的影响

在烧成温度 1280℃ 下，球磨时间 10min，考察了硅铝比对铜绿釉釉面效果的影响，实验安排见表 3-4 所示（单位：wt%）：

表 3-4 硅铝比对铜绿釉釉面效果的影响

Table3-4 Exploratory experiment of Si/Al

序号组	长石	石英	石灰石	滑石	高岭土	碳酸钡	骨灰	氧化铜	硅铝比
原配方	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	4.2	7.5

A1	28	32.5	16.6	3.7	11.73	11.6	1.8	4.2	4
A2	21	32.5	16.6	3.7	10.17	11.6	1.8	4.2	5
A3	23.7	32.5	16.6	3.7	3.0	11.6	1.8	4.2	8
A4	25.35	32.5	16.6	3.7	3	11.6	1.8	4.2	9

3.4.3 氧化铜的加入量对铜绿釉釉面效果的影响

以探索性实验为基础配方，使用单因素的方法，改变氧化铜的含量，放入氧化气氛烧制，观察氧化铜对铜绿釉的影响，具体配方表 3-4 所示：

表 3-5 氧化铜单因素实验

Table3-5 Single factor experiment of CuO								
原料 组分	钾长石	石英	石灰石	滑石	高岭土	碳酸钡	骨灰	氧化铜
B1	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	3.0
B2	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	3.3
B3	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	3.6
B4	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	3.9
B5	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	4.2
B6	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	4.5
B7	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	4.8
B8	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	5.1
B9	26.5	32.5	16.6	3.7	3.1	11.6	1.8	5.4

3.4.4 石灰石的加入量对铜绿釉釉面效果的影响

以 B3 为基础配方，使用单因素的方法，改变石灰石的加入量，放入氧化气氛烧制，在烧成温度 1280℃下，球磨时间 10min，考察了石灰石加入量对铜绿釉釉面效果的影响，实验安排见表 3-6：

表 3-6 石灰石单因素实验（wt%）

Table3-6 Single factor experiment of CaCO ₃								
原料 组分	钾长石	石英	石灰石	滑石	高岭土	碳酸钡	骨灰	氧化铜
C1	26.5	33.1	12.6	3.7	3.1	11.6	1.8	3.6

C2	26.5	33.1	14.6	3.7	3.1	11.6	1.8	3.6
C3	26.5	33.1	18.6	3.7	3.1	11.6	1.8	3.6

3.4.5 正交实验

以 C3 为基础配方，放入氧化气氛烧制，在烧成温度 1280℃ 下，通过改变球磨时间、加水量和淋釉层数来优化釉料配方，具体工艺参数见表 3-6 所示：

表 3-7 正交实验表头

Table3-7 Orthogonal experiment table			
因素 水平	D 球磨时间（min）	E 加水量(mL)	F 淋釉层数(层)
1	8	65	1
2	10	70	2
3	14	75	3

正交试验的三个因素：A（球磨时间）,B（加水量）,C（淋釉层数）

D 的三个水平：A1=6min, A2=10min, A3=14min

E 的三个水平：B1=60ml, B2=70ml, B3=80ml

F 的三个水平：C1=1, B2=2, C3=3

实验方案见表 3-7

表 3-8 实验方案

Table 3-8 Experimental scheme			
因素 实验号	D 球磨时间（min）	E 加水量 (mL)	F 淋釉层数(层)
T-1	8	65	1
T-2	8	70	2
T-3	8	75	3
T-4	10	65	2
T-5	10	70	3
T-6	10	75	1
T-7	14	65	3

T-8	14	70	2
T-9	14	75	1

3.4.6 烧成气氛对铜绿釉釉面效果的影响

本组实验以 B5 组配方为基础配方，采用不同的烧成制度，将 B5 组配方放入还原气氛下烧制记为 B5-1，与该配方放入氧化气氛下烧制的作对比，观察其釉面效果。

3.5 性能表征

3.5.1 色度测试

(1) 利用色差仪测试陶瓷釉面三个表征色调的数据：L、a、b 值：明度指数 L（亮度轴），表示黑白，0 为黑色，100 为白色，0-100 之间为灰色。色品指数 a（红绿轴），正值为红色，负值为绿色。色品指数 b（黄蓝轴），正值为黄色，负值为蓝色。

(2) L、a、b 这三个数值都能够表示自然界中所有颜色，试样与标样的 L、a、b 之差，用 L1、a1、b1 表示；E 表示总色差。试样比标样要浅时，L 值为正；试样比标样要深时，L 值为负。试样比标样要红时，a 值为正；试样比标样要绿时，a 值为负。试样比标样要黄时，b 值为正；试样比标样要蓝时，b 值为负。

3.5.2 膨胀系数的测试

（一）釉棒的制作

(1) 将需要测膨胀系数的釉浆烘干、研磨，研磨完用 200 目筛过筛细粉，后放入压机模具中，在 10MPa 的压力下将其压制成釉料棒，研磨过程中要补水，否则因缺水难以压制成药条；

(2) 将上述釉料棒置于铺有少许氧化铝粉的耐火垫板上，后一起放入电炉中，温度比烧成温度低；

(3) 将烧制后的釉料棒取出后用切割机将其制成膨胀仪测试所需要的样品尺寸，磨掉粘附在釉料棒上面的氧化铝。

4 实验结果与讨论

4.1 硅铝比对铜绿釉釉面效果的影响

在烧成温度 1280℃ 下，球磨时间 10min，考察了硅铝比对铜绿釉釉面效果的影响，釉面效果及测试结果见图 4.1 和表 4-1：

表 4-1 硅铝比对铜绿釉釉面效果的影响

Table4-1 Exploratory experiment of Si/Al					
编号	硅铝比	L [*]	a [*]	b [*]	釉面质量
探索性实验配方	7.5	_____	_____	_____	釉面光泽度好，釉面呈绿色，釉面光滑平整
A1	4	52.24	-8.79	5.04	釉面光泽度差，有黑斑，釉面不平整
A2	5	48.72	-10.88	7.97	釉面光泽度差，有黑斑，釉面不平整
A3	8	38.23	-12.02	-10.86	釉面光泽度良好，有气孔，颜色绿但偏蓝
A4	9	32.28	-17.48	-3.17	釉面光泽度好，釉面呈绿色，但有气孔

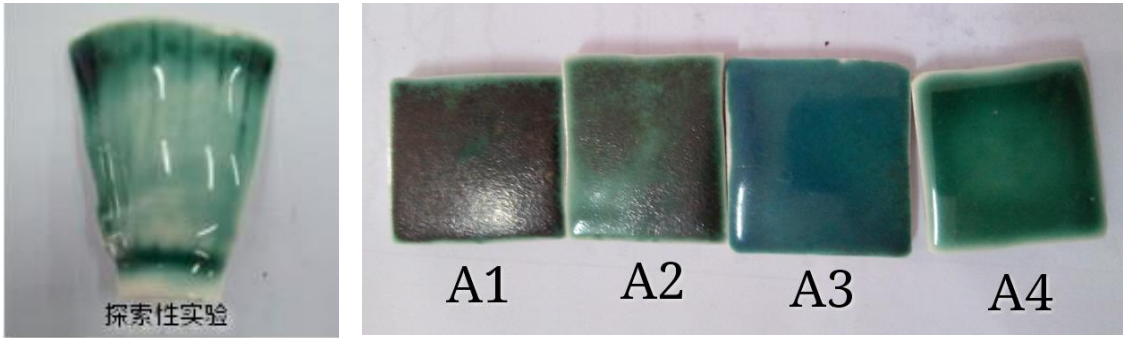


图 4.1 硅铝比对铜绿釉釉面效果的影响效果图

Fig.4.1 Exploratory experiment of Si/Al

从图 4.1 和表 4-1 可以看到，釉面从无光变成有光，绿色调的值也在增大。A1、A2 釉面粗糙，主要是氧化铜没有全部熔融，析晶出现大量黑斑。A1 到 A4 的 a 值从 8.79 增加到 17.48，绿值增大，这主要是由于硅铝比增大，氧化铝含量减少，氧化硅含量增加，釉的熔融温度降低，玻璃相增加，氧化铜着色明显。

4.2 氧化铜的加入量对铜绿釉釉面效果的影响

在 A 组的配方的基础上，改变氧化铜的含量，观察氧化铜的加入量对铜绿釉的影响，其结果见图 4.2 和表 4-2：

表 4-2 氧化铜单因素实验

Table4-2 Single factor experiment of CuO

编号	保温时间	L [*]	A [*]	B [*]	釉面效果
B1	20min	35.28	-10.39	-6.65	光泽度良好，绿色，流动性好
B2	20min	42.47	-12.47	-7.15	光泽度差，颜色偏蓝，流动性差，釉面不平整
B3	20min	47.39	-14.02	-8.47	光泽度好，深绿色，釉面平整
B4	20min	——	——	——	光泽度好，颜色蓝偏绿，流动性好，釉面平整
B5	20min	——	——	——	光泽度好，颜色绿，流动性好，釉面平整
B6	20min	27.99	-13.31	-8.73	光泽度好，颜色绿，流动性好，釉面平整
B7	20min	43.70	-12.50	-8.39	光泽度良好，颜色绿偏蓝，流动性差，釉面不平整
B8	20min	40.55	-11.68	-6.67	光泽度良好，颜色蓝，流动性差，釉面不平整
B9	20min	38.65	-10.02	-6.38	光泽度差，颜色蓝，流动性差，釉面不平整

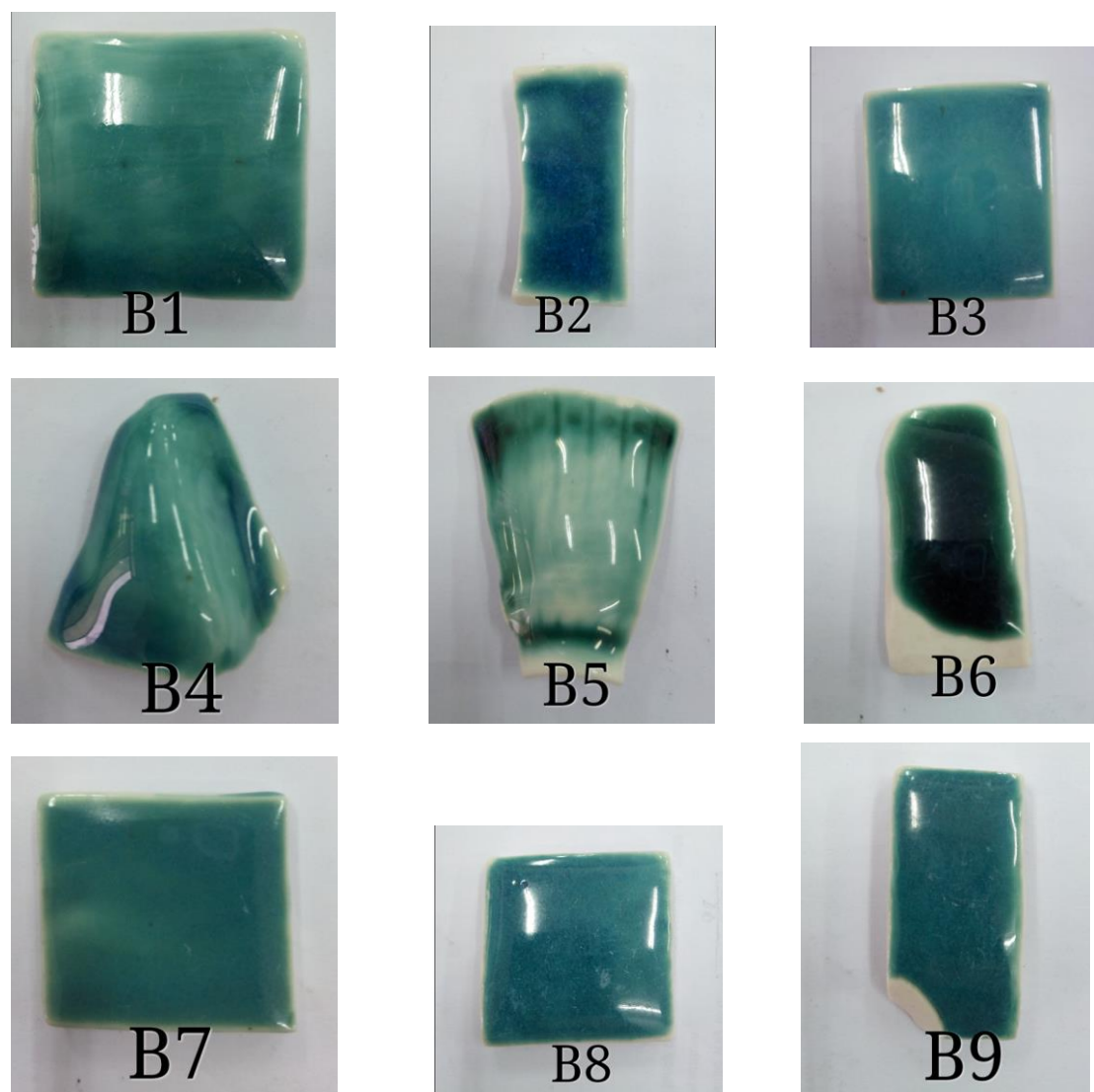


图 4-2 氧化铜单因素实验

Fig.4-2 Single factor experiment of CuO

从图 4.2 和表 4-2 可以看到, B4-B1 随着 CuO 的含量的减少, L 值逐渐减小, a 值逐渐减小, b 值也逐渐减小, 随着 CuO 含量的逐渐增加, L 值逐渐增大, a 绿色调的数值也逐渐增大, 因为当铜的含量达到一定值时, 釉的颜色变蓝。在基础配方中铜的含量为 4.2, 当氧化铜的含量增加到 4.8 左右时, 颜色偏蓝, 因为铜加入量越多, 二价的铜离子进入釉的玻璃中, 使部分阳离子正电场进入着色离子的氧多面体中, 使其配位场的分裂能下降, 吸收带向长波方向移动, 所以, 显蓝色, 当氧化铜的含量减少到 3.3 左右时, 颜色也偏蓝, 因为当石灰石的量减少, 釉料的碱性程度降低, 釉色逐渐变蓝。所以, 铜绿釉在铜含量为 3.3 到 4.2 的时候为绿色。

4.3 石灰石的加入量对铜绿釉釉面效果的影响

以 B3 为基础配方, 使用单因素的方法, 改变石灰石的加入量, 放入氧化气

氛烧制，在烧成温度 1280℃下，球磨时间 10min，考察了石灰石加入量对铜绿釉釉面效果的影响，C 组实验样品的色度和釉面效果见图 4.3 和表 4-3：

表 4-3 石灰石单因素实验（wt%）

Table4-3 Single factor experiment of CaCO ₃					
编号	石灰石含量	L [*]	A [*]	B [*]	釉面效果
C1	12.6	32.24	-11.96	-5.71	釉面光泽度好，颜色为蓝色，釉面平整
C2	14.6	34.52	-12.64	-6.23	釉面光泽度好，颜色为孔雀绿，微深，釉面平整
C3	18.6	36.04	-13.68	-7.45	釉面光泽度好，颜色为孔雀绿，釉面平整
C4	20.6	40.84	-14.63	-4.62	釉面光泽度好，颜色绿偏蓝，颜色浅，釉面平整

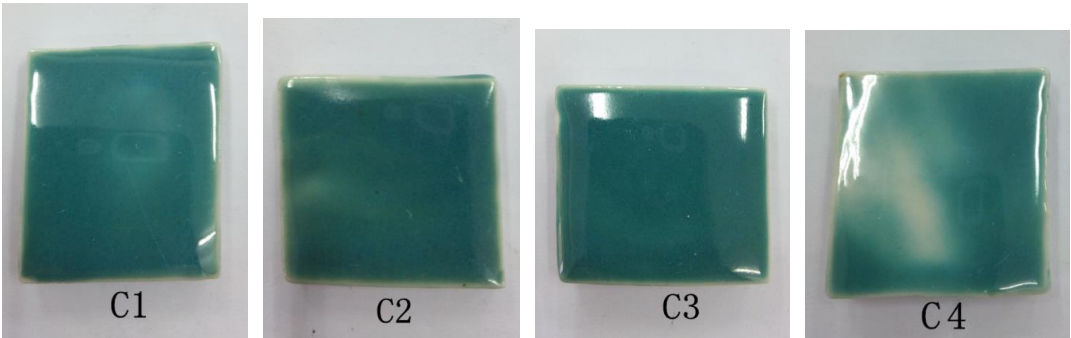


图 4.3 石灰石单因素实验（wt%）

Fig.4.3 Single factor experiment of CaCO

从图 4.3 和表 4-3 可以看到，随着石灰石含量的逐渐增加，L 值逐渐增大，a 绿色调的数值逐渐增大，C1 到 C4 的 a 值由 11.96 增加到 14.63，绿值增大，当石灰石增加到 18.6 左右时或者减少到 12.6 左右时，釉色会慢慢变深，最后成为蓝色。因为，当石灰石的量减少，釉料的碱性程度降低，釉色逐渐变蓝。在 18.6 的时候釉面效果最好，即 C3 为最好的配方。

4.4 正交实验

以 C3 为基础配方，放入氧化气氛烧制，在烧成温度 1280℃下，通过改变球磨时间、加水量和淋釉层数来优化釉料配方，来观察制备工艺对铜绿釉釉面效果的影响见图 4.4 和表 4-4：

表 4-4 正交实验

Table4.4 Orthogonal experiment				
编号	L [*]	A [*]	B [*]	釉面效果

T-1	52.85	-12.75	2.93	釉面光泽度差，颜色为绿色，釉面不平整，且有黑斑
T-2	55.72	-14.64	2.90	釉面光泽度差，颜色为绿色，釉面不平整，且有黑斑
T-3	55.22	-14.43	1.48	釉面光泽度差，颜色为绿色，釉面不平整，且有趣黑斑
T-4	54.24	-14.39	-8.06	釉面光泽度好，颜色为蓝色，釉面稍平整
T-5	49.55	-13.87	-4.73	釉面光泽度好，颜色为蓝色，釉面平整
T-6	46.51	-11.84	-1.28	釉面光泽度好，颜色为蓝色，釉面平整
T-7	46.20	-8.03	8.05	釉面光泽度好，颜色为绿色，釉面不平整
T-8	46.70	-15.45	3.00	釉面光泽度好，颜色为绿色，釉面平整，但有裂纹
T-9	47.65	-13.90	-2.15	釉面光泽度良好，颜色为蓝色，釉面不平整

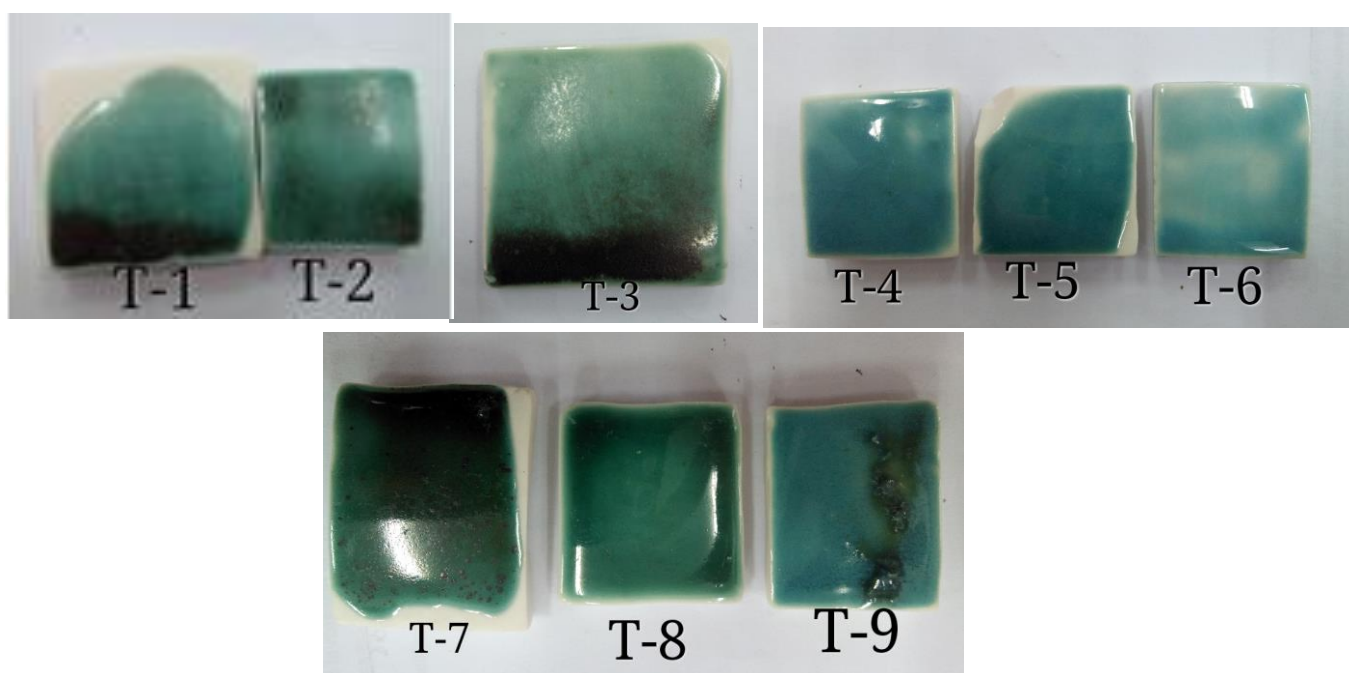


图 4-4 正交实验

Fig.4.4 Orthogonal experiment

从图 4.4 和表 4-4 可以看到，球磨时间为 8min 的时候，釉面出现大量的黑斑，而且釉面光泽度差，不平整，造成这样的原因是因为，球磨时间太短，还有部分的氧化铜没有球磨完全，所以产生黑斑，再者，石英是增强釉面光泽度的因素，而石灰石是改变釉的熔融温度，所以，当釉料未完全球磨会造成光泽度差，

釉料未完全烧熟等现象。球磨为 14min 的时候，研磨时间的越长，釉料颗粒越细，施釉厚度的越大，缩釉现在也逐渐明显，如 T-8 可以看到大量的裂纹。故，T-4 的工艺条件是效果最好的。

4.5 烧成气氛对铜绿釉釉面效果的影响

本组实验以 B5 组配方为基础配方，采用不同的烧成制度，将 B5 组配方放入还原气氛下烧制记为 B5-1，与该配方放入氧化气氛下烧制的作对比，观察其釉面效果。烧成气氛对铜绿釉釉面效果的影响见图 4-5：

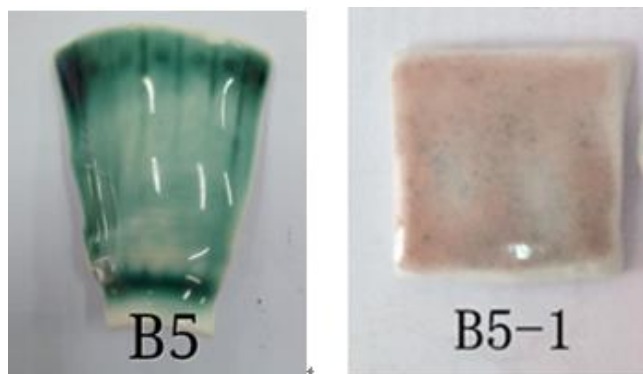


图 4-5 烧成气氛的影响

Fig.4.5 The influence of firing atmosphere

从图 4.5 可以看到，相同配方下，不同的烧成气氛，釉色不同。在氧化气氛中，一价铜离子无色，二价铜离子呈蓝色或者绿色。在还原气氛中，一价铜离子与釉中的碱金属离子交换，形成铜金属胶体微粒的纳米质点而呈红色。

5 结 论

- （1）本实验烧成制度为氧化气氛；
- （2）.本论文的研究表明，得出最优良的铜绿釉配方为：钾长石：26%、石英 32.5%、石灰石 18.2%、滑石 3.6%、高岭土 3%、碳酸钡 11.4%、骨灰 1.8%、氧化铜 3.5%；
- （3）在最佳配方组成下，1280 度下釉烧保温 20min，釉面具有良好的釉面效果；
- （4）石英的含量一般要大于 25%，才能使铜绿釉的釉面效果最好。钾长石的含量最多不要高于 30%，釉面容易产生裂纹，且钾长石的量相对于高岭土含量太高会使釉面粗糙。

样品图：



6 经济分析

6.1 釉用主要原料价格（元/吨）

表 6-1 主要原料价格表

Table6-1 The price of main raw material

主要原料	价格（元/吨）
钾长石	400
石英	600
高岭土	800
石灰石	450
滑石	750
碳酸钡	5000
骨灰	1200
氧化铜	45000

6.2 成本核算

生产一吨铜绿釉（不含水）所要的原料的价格为：

$$400 \times 0.265 + 600 \times 0.311 + 800 \times 0.031 + 450 \times 0.186 + 750 \times 0.037 + 5000 \times 0.116 + 1200 \times 0.018 + 45000 \times 0.036 = 2650.45 \text{（元）}$$

釉浆含水一般在 35%—40% 左右，按 40% 算，则生产一吨釉料所要原料的开支约为 $1 \times 40\% + 2650.45 \times 60\% \approx 1590.67$ （元）

6.3 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 10%，则每吨釉料的加工费用为： $1590.67 \times 0.1 = 159.067$ （元/吨）

每吨釉料的成本则为： $1590.67 + 159.067 = 1749.737$ （元/吨）

6.4 税收和利润

通过了解，市场上一般销售的铜绿釉料价格大概为：6000 元/吨，税收为总收入的 10%，则一共要交的税为： $6000 \times 10\% = 600$ （元/吨）

梅子青釉的总成本为： $600 + 1749.737 = 2349.737$ （元/吨）

$$\text{利润率} = (6000 - 2349.737) \div 2349.737 \times 100\% = 55.347\%$$

因此，铜绿釉大批量生产是很有经济效益的。

致谢

在包老师细心指导以及同学的帮助下，通过自己几个月的努力，从基础资料的搜集，基础知识的了解，到样品的制备和测试，到最后论文的编写，我圆满完成了本次毕业课题的设计和论文撰写。

通过这次实验，我对自己的知识也进行了检阅，对于初步的知识以及一些相关的陶瓷知识也有了更深的了解。本次毕业设计大大提高了我的分析问题与解决问题的能力，并且学到了许多在课堂上学不到的知识，同时也增强了我们的动手能力，为我以后的工作打下了扎实的基础。同时，我还学到了许多细节化的知识，这里包括了老师的经验之谈。我会尽自己最大的努力，用所学的理论知识来实践并反过来用实践来验证理论，从中我也发现了自己实验中诸多的不足和知识上的欠缺，并做出及时修正与弥补。由于知识的缺乏以及与实际相结合的能力有限，加上时间又很仓促，不可避免地出现一些纰漏之处，难免存在不足，在此诚恳地希望各位老师多多批评和指正。

最后，我真诚感谢导师包启富老师的尽心教导和研究生学长们的悉心指点和同学们的大力帮助。导师及同学们的严谨认真的科学态度和一丝不苟的科研精神深深地感染了我，在此向他们表示衷心的感谢和诚挚的敬意。

参考文献

- [1] 胡学宾.一种低温熔块釉的研制[J].中国陶瓷.2006.第 42 卷第 8 期;
- [2] 刘属兴. 陶瓷矿物原料与岩相分析[M], 武汉理工大学出版社, 2007.2;
- [3] 李家驹. 陶瓷工艺学[M], 中国轻工业出版社, 2010.1;
- [4] 成岳, 夏光华. 科学研究与工程试验设计方法[M], 武汉理工大学出版社, 2008.15;
- [5] 胡志强. 无机材料科学基础教程[M], 化学工业出版社, 2003.12;
- [6] 马铁成等, 陶瓷工艺学[M]. 第二版. 北京: 中国轻工业出版社, 2012, 146;
- [7] 李家驹. 日用陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1992, 381;
- [8] 刘康时等. 陶瓷工艺原理[M]. 广东: 华南理工大学出版社, 1990, 241;
- [9] 孙家跃, 杜海燕. 无机材料制造与应用[M]. 北京. 北京化工出版社, 2001, 71;
- [10] 华南理工大学, 南京化工大学合编. 无机材料工艺学[M]. 北京:中国建筑工业出版社. 1981 ;
- [11] 杜海清. 陶瓷釉彩[M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1985.;
- [12] 中国硅酸盐学会. 硅酸盐学报, 2001(2).;
- [13] 周仁, 李家治. 中国历代名窑陶瓷工艺的初步科学总结[J]. 考古学报, 1960(1);
- [13] 蔡作乾, 王涟, 杨根. 陶瓷材料词典. 化学工业出版社. 2004;
- [14] 俞康泰.现代陶瓷色釉料与装饰技术手册.武汉工业大学出版社.1999;
- [15] 刘属兴,孙再清.陶瓷釉料配方及应用.化工工业出版社.2008;
- [16]Chemical Composition of Ancient Celadon Material (1127-1279A.D.) from Zhejiang, China and Its Implication
- [17]Main chemical ingerdients of the celadon glaze from Qinglianhsi kiln and Zhanggongxiang kiln