

〔註1〕
Encyclopedia Americana,
Vol. 8, Crystal, 1978。

陶瓷器製品的表面，施上一層玻璃質的材料，燒成後會在坯體表面形成永久性的被覆，對一般液體或氣體沒有任何吸收或透過的性質。而且對陶瓷器的外觀有進一步的裝飾與保護，同時增加坯體的機械強度。這層塗施在坯體表面的釉具有類似玻璃、無特定比例的化學組成，被認為是具有高黏滯性的超冷液體。通常它和玻璃一樣，一般為均質（Homogeneous），但卻是非晶質（Amorphous）、能透光的等方性（Isotropy）〔註1〕物質。

1.1 釉的本質與施釉的目的

1.1.1 釉的本質

釉包含一薄層的玻璃質，或同時含有玻璃質與晶質〔註2〕，被燒附在坯體的表面。一般都是將釉所有材料調成含水的懸浮性泥漿，使用噴、刷、浸等適當方法，在坯面均勻塗施適當厚度的釉層，然後在合適的溫度燒成。或是在燒成中讓陶瓷器的表面接觸，特意引進於窯室的鹼性蒸汽（如食鹽蒸汽），與坯體中的黏土或矽酸結合，形成的一薄層、稱之為鹽釉的玻璃狀物。

熟成之後的釉，具有一些與玻璃相同的基本性質，例如：堅硬、彈性、脆性、非導電性及化學穩定性等。和玻璃一樣，它們都可被定義為具有高黏滯性的超冷液體，或是非結晶性的固體。因此，它並不像晶體具有明確的熔點，反而有長段的軟化溫度範圍。這種性質允許玻璃在此溫度域有重新被加工的特性；也允許釉藥有合理的熟成溫度範圍。

1.1.2 施釉的目的

自遠古時代釉被無意中發現後，從實用到視覺上都有其意義。例如當作容器時，多孔性會滲水的陶器一旦施加玻璃質的釉層時，就能防止其中的水滲漏散失，表面也較容易處理清洗。

施釉的陶瓷器可達到以下的功能：

- (1) 視覺上達到美觀、觸覺方面獲得舒適的感覺；
- (2) 阻止陶質容器中的水透過氣孔滲漏；
- (3) 平滑光潔的表面易於清洗，維持餐具、衛浴陶瓷等清潔衛生；
- (4) 提供更高的耐化學侵蝕能力；
- (5) 使陶瓷器製品的機械強度增加；
- (6) 改善電氣的性質等。

1.2 玻璃與玻璃相

1.2.1 玻璃

玻璃是由無機物構成的非結晶性固態物質，具有與固體相似的性質，而其內部結構無一般固體所具有的結晶。通常都具備了不規則的網目狀的原子排列，在物理學上被當作富於黏性的液體。基本上，玻璃是透明的、無氣孔，具有不透氣、不透水、耐化學侵蝕的物質。

玻璃以「鹼—石灰矽酸鹽」系統為最普遍，主要的製造原料是矽砂（玻璃砂）、蘇打灰、長石、石灰、碳酸鈣等，並以硝酸鉀、碳酸鉀、硫酸鈉等為助熔劑和澄清劑。這些原料經過粉碎至適當粒度後，分別秤量、充分均勻混合，在熔解爐中以高溫熔化成粘稠狀的液體，這些熔解的物質就是玻璃。玻璃在冷卻硬化之前，可以加工處理成各種形狀、適合各類用途的製品。玻璃再加熱時並沒有明顯的熔化溫度點，只是隨溫度升高而逐漸軟化甚至流動，也因此具有可重複加工的特性。

為與物質的三態作適當的區別，我們稱上述經熔化後「在高溫時軟化、或冷卻後硬化」的東西為「玻璃化狀態」或「玻璃相」物質。玻璃化狀態或玻璃相，則是指構成該玻璃物質的所有或大部分的原子或分子以隨機的、無規則性的，而非以結晶的物質方式排列。

雖然玻璃的配方有數千種，然而玻璃的構成總是離不開下列的三要素：

1. 形成玻璃的氧化物或稱為網目形成物：

所有形成玻璃的主要成分是被稱為矽酸的氧化矽（ SiO_2 ）；其它有氧化硼（ B_2O_3 ）、氧化磷（ P_2O_5 ）、氧化鋁（ Al_2O_3 ）等，在矽酸鹽玻璃中也是網目形成物，它們都屬於酸性成分。

2. 媒熔劑或修飾物：

屬於鹽基性的鹼或鹼土金屬化合物，添加這些化合物到批料（Batch）中，能有效降低矽酸的熔點。如氧化鋰（ Li_2O ）、氧化鈉（ Na_2O ）、氧化鉀（ K_2O ）、氧化鋇（ BaO ）等。

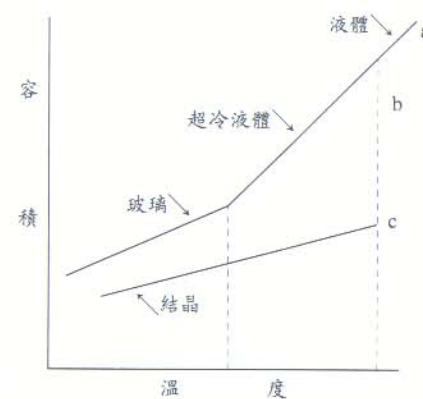
3. 礦化劑或安定劑：

只有矽酸和媒熔劑形成的玻璃不具有良好的化學安定性，例如矽酸加氧化鈉形成的玻璃會溶解於水，因此被稱為「水玻璃」。有些物質如鈣、鋁、鋅、鎂等的氧化物添加於其中一起熔融，呈現「安定劑」的能力，明顯提昇玻璃的化學穩定度。

日常生活中，我們所知的玻璃是一種堅硬、透明的物質。在任何溫度範圍都會維持緻密、非晶質的結構。純粹的石英熔點非常高（ 1712°C ），普通玻璃都會添加含鈉的原料來降低熔點，並加入若干石灰（ CaO ）成分來抑制其水溶性。陶瓷器釉藥的組成更複雜些，除了上列的三種成分外，還有額外修飾用及安定用的其他氧化物存在，構成含大量和普通玻璃類似、稱為「玻璃相物」的物質。而這類物質，並不永遠處在安定的狀態，當在某適當的溫度維持合適的時間，將可能有微細結晶出現，呈現失透的現象。當玻璃相中同時含有較多的鹼金屬及鹼土金屬氧化物例如 Na_2O 、 CaO 時，則有 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ 微結構的斜方晶系纖維狀或針狀結晶生成，它們使玻璃相喪失透明性。

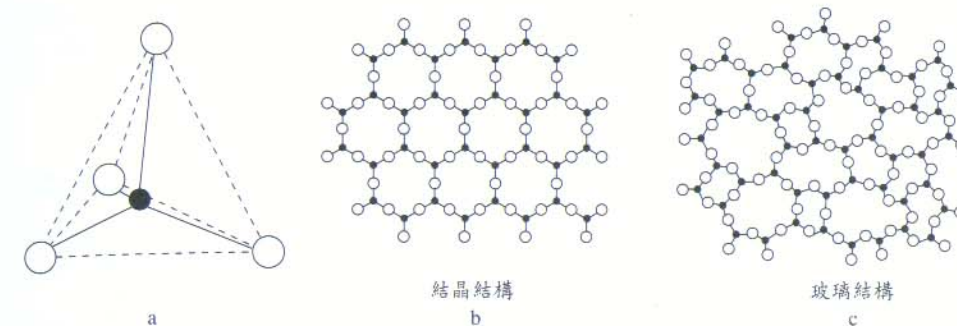
1.3 玻璃與釉的結構

從物理性質方面來看待玻璃，它的原子間的結構是不規則的、缺乏晶體所應有的特質。也就是說玻璃整個結構不具有一致性的排列方式，而是散亂隨機的，無秩序的「無機、非晶質的等方性固體」。在軟化的溫度範圍內所呈現的黏滯性變化，讓人們將玻璃詮釋為超冷液體，或將它看做富於黏性的液體。玻璃體和晶體，從溫度與容積變化的曲線可看出它們的差異性。【圖1-1】



【圖 1-1】從液體形成結晶與玻璃時之容積 / 溫度曲線

X-光繞射研究指出^{〔註3〕}，正常矽酸型態的玻璃所呈現的是成團的不規則的矽酸，聚集有鹼金屬氧化物並分佈於整個系統中。這個系統透過氧原子的「鏈接（Linked）或架橋（Bridged）」相連。這種玻璃的結構形式和由矽酸所形成的結晶有相似的單位，但是不具有一致性的排列。矽酸的結晶【圖1-2b】中，每一個矽原子以四個共價鍵，和以四個氧原子為頂點相連形成 SiO_4 四面體【圖1-2a】，結構為 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 。玻璃相石英的主要構成物就是這樣的矽一氧四面體所構成，具有散亂之三度空間的「隨機網目結構」，形成的無秩序團塊【圖1-2c】。它們從熔融後經歷冷卻硬化的過程，都一直維持不規則的結構狀態，同時保持永遠的緻密性。在室溫，雖具有固體的種種特性，但卻被視為高度硬化的液體。



【圖 1-2】a 矽酸四面體 b 矽酸晶體的三度空間構造 c 玻璃狀的矽酸網目示意圖

〔註4〕
Warren, B.E.: J. Soc. Glass
Tech., 24, 159-165 (1940).

嵌入矽酸四面體空間的鹽基性氧化物，是能與網目中的氧原子配位結合的金屬離子。半徑較大的金屬元素周圍需要較多的氧原子才能形成矽酸網目的系統。例如鉀原子需要十個或更多的氧原子，鈣需要八個以上，鈉和鎂要六個以上，而鋰僅需要四個即可^{〔註5〕}。對於嵌入的鹼及鹼土金屬元素，其離子半徑較小或配位的氧原子數較少者，對矽酸具有較強的媒熔能力。陶瓷器的釉內，鋰（ Li^+ ）與鉀（ K^+ ）是另外兩個和鈉（ Na^+ ）一樣，是三種常見的鹼金屬離子，其中鋰離子最小，在網目中佔有較小的空格；鉀離子最大，擁有比尺寸居中的鈉離子的空格更大。【圖1-3】

〔註5〕
Eric James Mellon: Ceramic
review No. 65 1980 p4; Ash
Glazes Part 3.

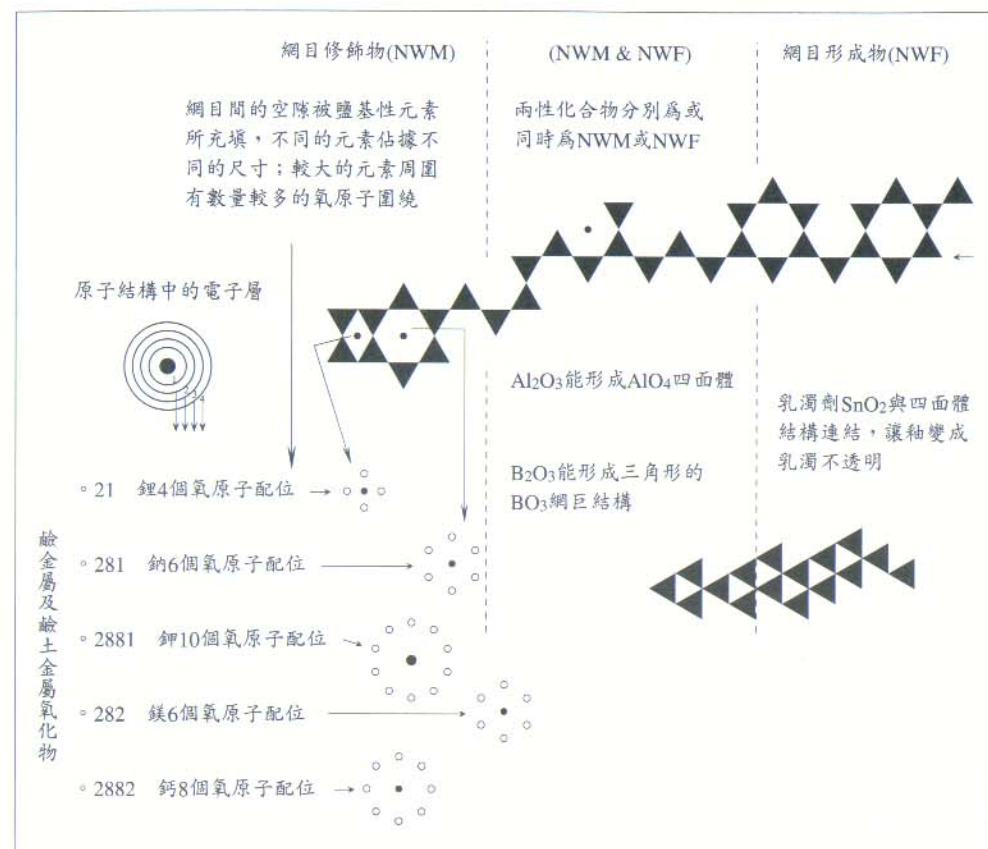
陶瓷器釉的組成與上述的玻璃有非常類似的情形，矽酸四面體網目結構是各種釉的重要酸性成分。釉中矽酸含量不足時，不僅無法燒出光潔的釉面，反而形成粗糙、貧瘠的觸感。而當矽酸過多時，也不能獲得明亮的釉，因為含有多量高熔點的矽酸，必須提高燒成溫度。和玻璃一樣，想得到不同性狀的釉也必須利用各種性質的修飾化合物，依照它們對矽酸的作用力之強弱酌量添加，使釉層表現出各種不同的熟成溫度、物理與化學的特性。

霞石正長石是一種所謂「易熔的材料」，它的結構中含有約20~25%的霞石、20~25%的正長石和50~60%的鈉長石，需要六個氧原子配位的鈉原子很多，而鈉原子很容易嵌入矽酸四面體空間，因此熔化溫度較低。但基本上霞石正長石的矽酸較缺乏，必須額外添加適量的矽酸（石英、硅石等的粉末）來平衡補償，否則將因網目數量少，不能獲得良好的光亮釉。

上面提到的鋰、鈉、鉀、鈣等的氧化物或含有該等金屬的化合物、鹽類，都能降低矽酸的熔點到合適的溫度範圍，形成具有合理性質的釉。這些有較大半徑之鹼金屬、鹼土金屬陽離子，在玻璃或釉的系統中，因此性質被稱為「網目修飾物」或「釉的媒熔劑」。

各種不同的金屬陽離子對玻璃網目有不同程度的影響，例如鈉離子使結

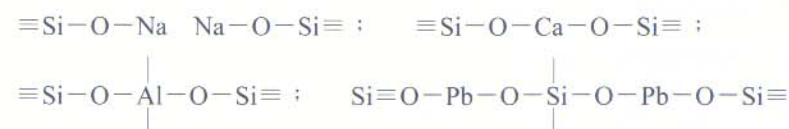
〔註3〕
窯業協會：窯業工學技術手
冊1980 2.1.二版。



【圖 1-3】釉是由矽酸四面體所構成的網目組成

構斷裂生成空隙，弱化網目的機械強度及化學耐力。又因為原子團都很容易分開，所以它也容易溶解於水中。若另外添加若干鈣或其它二價以上的離子，則較完善、無限延續的鍵接將使間隙消除、強化結構。換句話說，當玻璃結構中的鈉離子一部分被CaO取代時，熔融的玻璃相的黏性將明顯急速增加，冷卻後可以達到強度增加的效果，同時使玻璃在水中的溶解度趨近於0。

矽-氧結構中鍵入的Na₂O、CaO、PbO、Al₂O₃（以AlO₄四面體方式存在）等，分別有下列的排列：



矽酸之外，氧化硼（B₂O₃）、五氧化二磷（P₂O₅）本身都是玻璃網目形成氧化物。但它們通常都與矽酸一起，共同以混合的氧化物提供作為玻璃的骨架。例如調配釉料時，SiO₂及SiO₂-B₂O₃組成的系統是商業用釉料的主軸。鋁、鉍、鉬、硒、鈦、釩等元素的氧化物本身並不是玻璃形成物，當與第二

個氧化物共熔的時候，會生成玻璃。但是在釉中，它們的主要功能並非如此，使用時添加量也受到限制。

添加嵌入玻璃網目中的各種修飾氧化物，將對所生成的玻璃、釉或熔塊的性質引起不同程度的影響。例如在所影響的物理性質方面，含有相異的修飾能力的氧化物或它們之分子集團的量，於特定的溫度範圍，表現有明顯的粘滯性。一旦升高溫度時，粘滯性就立即降低，這是因為集團因升溫而崩解成較小的尺寸的緣故。粘滯性低意味著分子間或小集團間的距離較大，從熔塊料製造過程中得知，由較高溫度、低粘滯性熔融物急速冷卻後得到的熔塊，比緩慢冷卻者的比重低、結構鬆脆；當熔融物在某溫度域內具有高粘滯性時，表示分子集團的尺寸相當大，對結晶化或析晶都有阻礙的傾向。

1.4 釉的種類、釉的分類

和陶瓷器的坯體相似，釉也有多種分類方法。例如，從製品的種類，構成的主要原料，釉中的特殊成分，使用熔塊與否，或釉料熟成溫度，釉的外觀，性質特徵、習慣，也有因為產地的名稱，甚至以創製者命名，不一而足。

1. 傳統的分類法：以釉組成與坯體特性及溫度條件分類

釉的型式	坯體材質	主成分分子當量數 mol.		釉熟成溫度 °C
		矽酸 SiO ₂	氧化鋁 Al ₂ O ₃	
低溫釉	粗陶器、土器	0.8~2	0~0.3	900~980
低中溫釉	陶器	0.8~2	0.1~0.5	1000~1160
中溫釉	炆器、瓷器	1.25~6.0	0.1~0.8	1160~1280
高溫釉	硬質瓷器	2.0~12.0	0.5~1.25	1300以上

2. 以釉成分組成的範圍或原料處理方式來分類：

釉的型式	坯體材質	釉組成化學式
生釉	粗陶器、瓦器	RO · 0.0~0.3R ₂ O ₃ · 1.8~3.0 SiO ₂
生釉	炆器	RO · 0.2~0.6R ₂ O ₃ · 2.0~3.0 SiO ₂
生釉	硬質瓷器	RO · 0.5~1.2R ₂ O ₃ · 6.0~12.0 SiO ₂
熔塊釉	陶器、菲妍斯陶器、七寶	RO · 0.0~0.3R ₂ O ₃ · 2.0~4.0 SiO ₂ · 0.5SnO ₂
熔塊釉	精陶器、骨灰瓷器、軟瓷器等	RO · 0.1~0.4R ₂ O ₃ · 2.0~4.0 SiO ₂ · 0~0.5B ₂ O ₃

3. 依熔劑或媒熔劑（材料）特性為主體的釉藥分類：

釉的種類	熔劑在釉中表現出的特性
鉛釉	基本釉的組合和一般長石釉類似，添加生鉛或矽酸鉛熔塊時，將使釉混合物的熔點急速降低。矽酸鉛熔塊以 $PbO \cdot nSiO_2$ 表示； $n = 1 \sim 2.5$ 。
鹼釉	此種釉以鹼金屬矽酸鹽為主成分，而部分可溶性鹼金屬鹽或其化合物事先可與矽酸或黏土熔化成熔塊後使用。純鹼金屬釉僅有食鹽釉在某些硬質陶器、含石灰質的矽酸坯體上使用。
石灰-鹼釉	此種釉的組成與普通玻璃類似，釉原料中的氧化鉛含量對其性質大有影響，它是一種重要的衛生陶器及瓷器無鉛釉。
石灰釉	以石灰化合物為主成分的媒熔劑，硬質陶器及高溫瓷器釉用得較多，也有一部份坯體會使用石灰之外的鉛化合物。
長石釉	以長石或長石類礦物為釉主成分的媒熔劑。大多用在衛生陶器及硬質瓷器。這種釉一般的燒成溫度都在 $1250^{\circ}C$ 以上；某些品類的釉會有鉛化合物共存時，釉組成的玻璃化溫度範圍會更寬廣。
硼酸釉	釉的主成分為矽酸鹽及硼酸鹽。大部分的硼酸鹽為水溶性。這種釉主要用在工藝品較多。矽酸鹽中含有硼砂或硼酸時，釉的熟成溫度會降得很低。

4. 一次燒釉，生坯施釉後將坯體與釉在同一次燒成中熟成；二次燒釉，素燒坯施釉後燒高溫熟成，及坯體高溫燒結後施釉，在較低溫釉燒熟成。

5. 從釉表面與外觀來分類：

例如：透明釉、乳濁釉、色釉、無光釉、雲霧釉、條紋釉、結晶釉、鐵砂釉、砂金石釉、赤釉、綠釉、單色釉、多重色釉等等。

綜合來說，調配釉料的技術人員並不一板一眼，以如此生硬的方式將其所配製的釉分門別類，通常會參考及結合各種因素來順應分類的定義或精神。

第二章 釉的原料