

文章编号 1000-5013(2000)01-0066-05

低温无铅透明釉的研究

杨 少 明

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 采用发射光谱仪对进口低温透明釉进行半定量分析,并用原子吸收光谱仪测定其陶瓷制品的铅、镉的溶出量,分析化学成分对铅、镉溶出量的影响。结果表明,进口低温透明釉采用低铅配方不能解决铅溶出量的超标问题,只有采用无铅釉才能解决。探讨用氧化锂和氧化铯等新型熔剂完全代替氧化铅的工艺,研究釉料中氧化硅、氧化铝、氧化硼和各种金属氧化物的含量,对釉的线膨胀系数、熔融温度和透明度等性能的影响。分析坯料、釉料的线膨胀系数及其相互关系和釉料制备的工艺,研制出优质的1000~1050℃低温无铅透明釉。

关键词 低温透明釉, 无铅釉, 氧化锂, 氧化铯

中图分类号 TQ 174.6+13

文献标识码 A

铅釉以其熔融性优良、光泽好、弹性大和烧成范围宽等优点得到广泛的应用,但铅釉有毒,对人们的身体健康有害。因低温轻陶制品是低温烧成^[1,2],故可大量使用丰富的、鲜艳的釉下彩绘装饰。虽然国产的铅釉已能满足需求,但市场对陶瓷铅、镉溶出量要求日益严格。对于低温轻陶制品,必须用无铅釉代替铅釉,而目前无铅低温透明釉全部依赖进口。我国陶瓷工作者为降低陶瓷的铅、镉溶出量作了一些工作^[3],文献[4]研究烧成温度为1120~1170℃的中温无铅釉,而1000~1050℃的低温无铅透明釉研究未见报道。

1 实验部分

1.1 实验仪器

1 m 光栅发射光谱仪, PE1100B 原子吸收光谱仪, PE 热分析仪, SX-1400 和 SX-1600 高温炉, 小型球磨机, 施釉设备。

1.2 原料

(1) 天然矿物原料: 钾长石、白云石、锂云母、硅灰石、石英、萤石和高岭土等均为200~325目矿粉, 矿物原料的化学成分如表1所示。(2) 工业化工原料: 硼砂、硼酸、碳酸钡、碳酸锂、氧化锌及碳酸铯等, 纯度均为97%以上。

1.3 实验用坯体

为了有利于该釉料配方的研究结果在生产上应用, 进行釉料实验的坯体直接选用现有精

陶工厂的素烧坯体(素烧温度为 1 050 ~ 1 100)。现各精陶工厂用的坯料是由专业化的陶瓷原料工厂提供的坯泥,坯体的配方和线膨胀系数基本一致。

表 1 矿物原料各化学成分质量分数

原 料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	烧失量
钾长石	71.15	13.39	0.23	0.06	1.59	0.11	12.00	0.50	—	0.98
白云石	—	0.29	0.16	—	32.68	20.78	—	—	—	45.67
锂云母	52.14	24.51	0.51	0.04	—	0.31	4.56	9.00	3.58	—
硅灰石	49.19	—	0.69	—	46.64	—	—	—	—	1.56
石 英	99.01	0.38	0.11	0.06	—	—	—	—	—	—
高岭土	48.41	35.83	0.35	0.08	0.58	0.62	0.41	—	—	12.69

精陶坯料的坯式为

0.064 Na₂O

0.057 K₂O

0.049 MgO

0.116 CaO

}

0.990 Al₂O₃

0.010 Fe₂O₃

}

6.790 SiO₂

其线膨胀系数为 $9.42 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ 。

1.4 进口釉料分析

从低温轻陶工厂取少量进口釉料粉末和几件上了进口釉料的轻陶成品,进口釉料粉末用发射光谱进行半定量分析,结果见表 2。表中 w 为质量分数。轻陶成品(样品属小空心制品)用醋酸溶液浸泡,浸泡液用原子吸收光谱仪测定其铅、镉溶出量。经测定,进口釉料铅、镉溶出量($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)分别为 4.87,0.24,而标准值($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)分别不大于 5.0 和 0.5,测定方法采用 GB 3534-90 日用陶瓷标准方法。

表 2 进口釉料的发射光谱半定量分析结果($\times 10^{-5}$)

w_{Ba}	w_{Be}	w_{As}	w_{B}	w_{P}	w_{Sb}	w_{Pb}	w_{Sn}	w_{W}	w_{Bi}	w_{Cr}	w_{Ni}	w_{Co}
300	1	—	3 000	—	—	1 000	1	—	5	3	1	1
w_{Mo}	w_{Mn}	w_{Ti}	w_{V}	w_{Mg}	w_{Si}	w_{Cd}	w_{Cu}	w_{Zn}	w_{Ag}	w_{Ca}	w_{In}	w_{Ge}
1	3	40	1	80	大量	—	1	350	—	1	—	—
w_{Sc}	w_{Nb}	w_{Ta}	w_{Zr}	w_{Hf}	w_{U}	w_{Fe}	w_{Al}	w_{Ga}	w_{Y}	w_{Yb}	w_{Ce}	w_{Th}
—	3	—	150	15	—	12	3 000	1 000	3	1	—	—

1.5 釉料制备和施釉与烧成实验

低温无铅透明釉采用熔块釉。熔块制备过程为原料配料后过 40 目筛混合,用刚玉坩锅于 1 400 ~ 1 450 熔制 20 ~ 50 min,水淬得到透明熔块。釉浆制备和施釉与烧成过程为熔块加少量生料后用 1 L 球磨罐球磨(料 球 水= 1 2 1,球磨时间 7 ~ 12 h)。磨好的釉浆出罐过 160 目筛过滤,加入悬浮剂防止沉淀、结块。调整釉浆密度为 $1.24 \sim 1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 待用。用工厂的低温轻陶素烧坯来施釉,施釉前素烧坯先干燥后清扫干净。施釉采用浸釉法,浸釉时间 1 ~ 2 s,浸釉时间过长会产生釉泡,釉层厚度控制在 0.1 ~ 0.2 mm。

1.6 坯釉结合情况的测定

测定坯釉结合情况的方法有不少,其中以坯、釉线膨胀系数测定法和高压釜蒸煮法比较可靠。(1)坯釉线膨胀系数(α)测定法:把坯和釉分别制成一定规格的试条,用线膨胀测定仪测

定它们在 0 ~ 500 温度范围内的线膨胀系数,以坯和釉的线膨胀系数差值来判断陶器的后期釉裂情况.(2) 高压釜蒸煮法.把陶瓷置于高压釜中加压蒸煮,可快速观察并推断陶瓷经长期使用的后期釉裂情况.资料认为在 0.35 MPa 压力下蒸煮 1 h,经 10 个循环后釉面不裂的陶瓷可维持 5 a 以上不会裂釉^[1].

2 结果与讨论

2.1 配方的确定

由表 2 和进口釉料铅、镉溶出量的测定结果可知,选择对比的进口低温釉料样品是低铅的硼锌釉.光谱分析不能检验锂和锶的含量,故未知其含量.该釉料铅溶出量较高,已接近最高限,所以选择无铅配方才是降低铅溶出量的最基本之措.我们借鉴低温铅釉的配方(表 3 中 1 号配方),采用 Li₂O, SrO, CaF₂ 和 ZnO 代替 PbO,设计了几个配方(表 3 中 2 ~ 7 号配方).加入 BaCO₃ 代替部分 PbO 也是可行的,但考虑到 BaCO₃ 也有毒性,只试验了一个 2 号配方.各种釉施于坯上的理化性能见表 4.表中 θ 为釉烧温度,α 为线膨胀系数.从表 4 结果可知,表中 5 和 6 号配方效果最佳,8 号配方为最佳配方范围,几个配方的铅溶出量均小于 0.5 mg · L⁻¹ (1 号配方除外),铅、镉溶出量 *m* 见表 5.表中 1[#] ~ 7[#] 无铅釉符合目标.

表 3 几个釉配方的摩尔数(mol)

氧化物	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
Li ₂ O	—	0.087	0.117	0.124	0.120	0.100	0.086	0.050 ~ 0.150
Na ₂ O	0.261	0.108	0.097	0.132	0.127	0.130	0.112	0.100 ~ 0.150
K ₂ O	0.040	0.110	0.132	0.097	0.103	0.100	0.086	0.100 ~ 0.120
MgO	0.030	—	0.054	0.050	0.050	0.112	0.086	0.000 ~ 0.120
CaO	0.250	0.305	0.297	0.304	0.302	0.214	0.086	0.200 ~ 0.300
CaF ₂	—	—	0.050	0.104	0.158	0.158	0.155	0.000 ~ 0.160
ZnO	0.265	0.286	0.254	0.254	0.149	0.200	—	0.100 ~ 0.300
SrO	—	—	0.148	0.097	0.150	0.150	0.130	0.100 ~ 0.200
BaO	—	0.114	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0.165	0.145	0.178	0.240	0.232	0.230	0.198	0.150 ~ 0.300
B ₂ O ₃	0.420	0.788	0.320	0.320	0.416	0.419	0.560	0.300 ~ 0.420
SiO ₂	2.050	2.157	1.814	1.971	2.210	2.490	2.155	2.000 ~ 2.500
PbO	0.170	—	—	—	—	—	—	—

表 4 各种配方施釉于坯上的理化性能

性 能	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
釉面外观	较好	差	较好	一般	一般	较好	一般
釉透明性	较好	差	较好	较好	较好	一般	差
坯釉结合	较好	较好	前期釉裂	后期釉裂	较好	较好	剥釉
θ()	1 000 ~	1 020 ~	1 000 ~	1 020 ~	1 030 ~	1 030 ~	1 000 ~
	1 100	1 080	1 070	1 070	1 100	1 100	1 100
α/ × 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	8.14	7.68	9.57	9.01	8.07	7.95	7.67

表 5 几个釉料的铅和镉的溶出量

项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	标准值
$m_{Pb}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.34	0.27	0.41	0.16	0.30	0.26	0.35	5.0
$m_{Cd}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.20	0.14	0.11	0.17	0.00	0.00	0.07	0.5

2.2 釉面外观与釉料化学组分的关系

釉面光泽度与 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例及碱土金属氧化物的相对含量有关。一般 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例在 8 ~ 12 之间有利于形成光泽釉, 大于该范围易出现硅无光釉, 小于该范围易出现铝无光釉。MgO、CaO、BaO、ZnO 和 SrO 等金属氧化物, 假如其中的一种摩尔数超过 0.3 mol, 也易出现矿物晶体从釉面析出而造成无光。 B_2O_3 是该釉的重要成分, 有很强的助熔性, 但超过 0.4 mol 时釉层易出现分相现象, 而造成失透。CaF₂ 由萤石引入, 是强助熔剂, 且价格便宜, 其含量超过 0.2 mol 时易产生失透和釉面针孔。所以控制各个化学成分含量及其比例是制备优质釉料的关键。

2.3 坯釉结合性的影响因素

一般日用精陶控制坯的线膨胀系数大于釉的线膨胀系数 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。低温轻陶陶坯釉结合力弱, 其差值超过 $1.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 就会出现剥釉。从表 4 的结果可以确定, 其差值控制在 $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 为宜。为了使本研究结果容易直接向工业生产转化, 我们研究的釉料要与工厂生产的低温轻陶素烧坯相适应。该坯线膨胀系数为 $9.42 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 所选釉料线膨胀系数应在 $8.92 \times 10^{-6} \sim 7.92 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 范围之内。要达到如此低的线膨胀系数, 需部分采用低膨胀性强熔剂 Li_2O 来代替 Na_2O 和 K_2O 。同时引入适量的 B_2O_3 , 起到降低线膨胀系数和助熔的作用。增加 SiO_2 含量对降低线膨胀系数有利, 但加入量过多会提高釉料的烧成温度(θ)。提高熔块的熔炼温度不但可增加釉面的透明度, 减少釉面针孔, 而且对降低线膨胀系数有利。减少釉层厚度也有利于坯釉结合, 以稍大于 0.1 mm 为宜, 该厚度的釉层光泽好, 针孔少, 釉下彩呈色清晰。

轻陶坯和 6 号配方釉的线膨胀率曲线如图 1 所示。在 0 ~ 500 范围内, 轻陶坯的线膨胀率都大于 6 号配方釉值, 所以轻陶坯和 6 号配方釉的结合很好。该釉的转化温度为 559 , 软坯强度低, 化温度为 610 。石英的晶形转化引起轻陶坯曲线在 597 有转折点, 该温度点釉处于塑性状态, 不会出现应力而引起破坏。

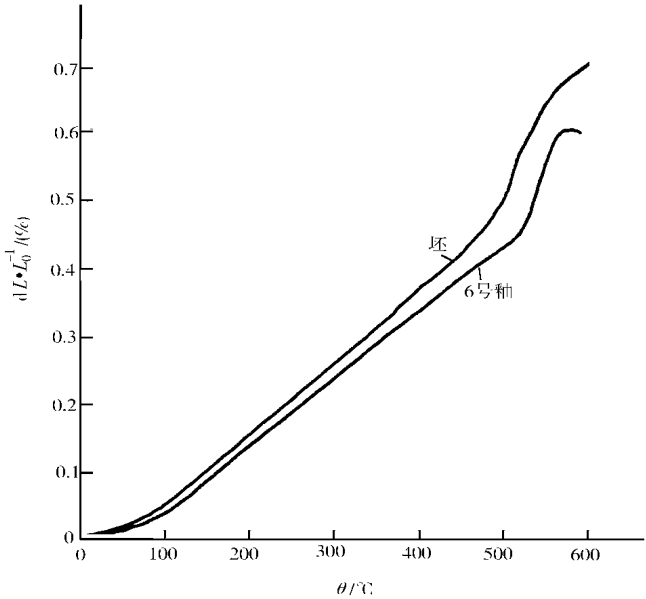


图 1 轻陶坯和 6 号配方釉的线膨胀率曲线

性状态, 不会出现应力而引起破坏。

3 结束语

(1) 采用 Li_2O 和 SrO 等新型熔剂, 可以完全取替 PbO 制备优质的低温透明釉。(2) 优质低温无铅釉的摩尔值范围见表 3 的 8 号配方。(3) 该釉料的各项指标均满足国家标准和工业生产要求, 可进行中试生产, 推广应用。

参 考 文 献

- 1 王昌浩, 何 岩, 张 辉. 日用硬质精陶的研制[J]. 山东陶瓷, 1996, 19(1): 11 ~ 14
- 2 郭靖远, 相清清. 日用精陶[M]. 北京: 轻工业出版社, 1984. 52 ~ 65, 235 ~ 238
- 3 姚继烈. 低温涂料在日用陶瓷上的应用及其与铅溶出量的关系[J]. 中国陶瓷工业, 1996, 3(3): 39 ~ 41
- 4 刘贤纪, 樊震坤, 肖海波等. 高级日用细瓷无铅熔块釉的研究[J]. 山东陶瓷, 1996, 19(1): 3 ~ 7

A Study of Transparent Glaze Fired at Lower Temperature

Yang Shaoming

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

Abstract The imported transparent glaze fired at lower temperature was analysed semi-quantitatively by adopting emission spectroscopy. The stripping of lead and cadmium from this transparent glaze fired at lower temperature in ceramic product was determined by atomic absorption spectroscopy. The effect of chemical composition on the stripping of lead and cadmium was analysed. Upon the author's opinion, the overproof lead stripping from the imported transparent glaze fired at lower temperature can only be settled by adopting lead-free glaze instead of adopting low-lead prescription. The author succeeded in developing an excellent lead-free transparent glaze fired at the lower temperature of $1\ 000 \sim 1\ 050$. The success is based on an inquiry into the feasibility of using such new agents of fusion as Li_2O and SrO in replacement of PbO ; and on a study of the effects of the contents of SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 and other metallic oxides on such performances of glaze as coefficient of linear expansion, fusion temperature and transparency. It is also based on an analysis of coefficient of linear expansion of blank and glaze on an analysis of coefficient of linear expansion of blank and glaze on their correlation; and on a study of technology for preparing glaze.

Key words transparent glaze fired at lower temperature, lead-free glaze, lithium oxide, strontium oxide