

文章编号 1000-5013(2006)03-0266-04

陶瓷微晶玻璃釉的制备工艺

俞平利 刘培德 张敬阳

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 选择 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统作为微晶玻璃釉的基本组成, 研究微晶玻璃釉的制备工艺, 并考察施釉方法、坯釉结合、添加少量粘土对工艺的影响. 结果表明, 湿法施釉应考虑制品对釉面平滑度和光泽度的要求, 当湿法施釉工艺可以达到釉面细腻光滑时, 可以得到具有亚光效果的微晶釉; 以烧结坯作为微晶釉的基体时, 坯釉结合良好, 机械敲击无法使坯釉分离. 外加少量高岭土可影响玻璃体起始析晶温度和晶化温度、微晶釉的显微结构和性能, 对机械性能如硬度等会造成不利影响, 并可能不利于其热力学性能.

关键词 微晶玻璃釉, 制备工艺, 湿法施釉, 坯釉结合, 高岭土

中图分类号 TQ 171.73⁺3; TQ 174.76; TQ 174.6

文献标识码 A

$\text{CaO}(\text{-MgO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统微晶玻璃作为微晶板材用于建筑装饰材料, 无论从理论研究和工艺研究都已较深入, 但作为微晶玻璃釉的研究目前报道还很少^[1,2], 相应的工艺研究也欠缺^[3]. 与单一的微晶玻璃相比较, 陶瓷微晶玻璃釉制备时可能存在以下 3 个问题. (1) 界面问题. 坯釉结合状况直接影响制品的机械强度、热稳定性等性能, 并可能影响玻璃的微晶化过程. (2) 施釉问题. 建筑陶瓷墙地砖采用干法施釉; 而具有曲面的日用瓷和化学容器瓷, 釉层较薄, 最有利的施釉方法还是湿法上釉. (3) 釉面性状. 微晶化处理不能使釉熔融成为具流动性的粘滞熔体, 釉面能否平滑如镜可能成为问题^[4]. 本文就以上问题进行初步研究.

1 熔块制备及施釉工艺

1.1 熔块制备

选定 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统作为微晶玻璃釉的基本组成, 配方组成 (mol) 如表 1 所示. 制备表 1 中所列配方的熔块, 熔制温度 1 370 , 保温 2 h, 配合料熔透, 无不透明物质. 以上熔块的 XRD 分析结果表明为玻璃质, 不含晶态物质 (图略). 由 DTA 曲线分析获得的温度参数, 如表 2 所示. 表中, 玻璃

表 1 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统微晶釉配方组成表

序号	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
R1	0.125 5	0.124 3	0.647 9	0.102 3	0.072 4	0.001 0	1.501 0
R2	0.125 5	0.125 1	0.647 2	0.102 2	0.100 6	0.001 1	1.251 4
R3	0.125 4	0.125 1	0.648 2	0.101 2	0.100 0	0.001 2	1.999 0
R4	0.124 9	0.125 1	0.649 1	0.100 9	0.125 1	0.001 3	1.502 4
R5	0.125 2	0.125 0	0.648 3	0.101 4	0.125 0	0.001 4	1.999 4
R6	0.124 6	0.126 0	0.648 5	0.100 8	0.125 1	0.001 5	2.501 2
R8	0.125 6	0.124 7	0.648 2	0.101 4	0.150 9	0.001 5	1.749 9
R9	0.124 8	0.125 5	0.649 1	0.100 6	0.150 3	0.001 5	2.250 7

起始软化温度 t_s (开始烧结)、玻璃转变温度 t_g (起始析晶)、晶化温度 t_p . 由 DTA 温度参数分析可了解, 本组熔块起始析晶温度与起始软化温度相距较远, 有较宽的烧结温度范围 ($t_g - t_s$ 90 ~

收稿日期 2006-01-19

作者简介 俞平利 (1969-), 女, 副研究员, 主要从事硅酸盐材料的研究. E-mail: ypl@hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目 (D0210012)

120) ,有利于微晶玻璃的烧结.

1.2 施釉工艺

(1) 干法施釉. 选择烧结瓷坯作为基体,熔块粉体平铺并压实,平面光滑平整.由 30 升温至 ($t_g - 20$) 保温 20 min;再升温至 ($t_g + 30$) ,保温 40 min,然后自冷至室温.微晶化处理结果显示,釉层呈乳白色,釉面平滑滋润如玉,坯釉结合良好,在机械敲击下坯釉不发生分离.表 1 中各配方均可达到此效果. XRD 分析表明,所有微晶釉的主晶相都为单一的硅灰石. (2) 湿法上釉. 选择 R1 作为基础釉,分别添加质量分数为 3 % ,5 % ,7 % 的高岭土,在研钵中手工研磨制备. 选择烧结瓷坯作为基体,以湿法施釉,并干燥,釉面目视如绒面. 由 30 升温至 ($t_g - 20$) ,保温 30 min;再升温至 ($t_g + 30$) ,保温 30 min,然后自冷至室温.微晶化处理样品经 XRD 分析,主晶相仍为硅灰石,坯釉结合紧密,但釉面无镜面效果,呈现原有绒面状态. R1 试样釉面硬度高,小刀刻划无痕迹;而添加高岭土的样品,釉面硬度降低,局部可用小刀刻划.将 4 种釉分别()在 1 150,1 200,1 250,1 300 高温下进行热处理.结果表明,1 250 烧成时仍未使釉面出现镜面状态;1 300 烧成时出现镜面.因此,当工艺无法使釉面平滑的情况下,湿法上釉对于日用瓷釉、化学瓷釉的微晶化处理是不太适宜的.如果以机械球磨方式制备釉浆,且釉浆细度足够的情况下,湿法上釉可以使釉面平整细腻,此时可以制得具有亚光效果的日用瓷微晶釉和化学瓷微晶釉.

2 施釉工艺性能分析

2.1 不同烧结程度坯体与微晶釉的结合性能

对于传统陶瓷,由于坯釉化学组成上的差异,烧釉时,釉的某些成分会渗透到坯体的表层中,而坯体某些成分也会扩散和溶解到釉中.通过熔解与扩散的作用,使接触带的化学组成和物理性质介于坯体与釉层之间,结果形成中间层.具体地说,该层吸收了坯体中的 Al_2O_3 , SiO_2 等成分,又吸收了釉料中的碱性氧化物等.它对调整坯釉之间的差别,缓和釉层中应力,改善坯釉的结合性能起一定的作用^[5].对于微晶釉而言,坯釉是否结合良好,同样影响着制品的性能.

选择同一配方的生坯、900 素烧坯和烧结瓷坯作为微晶釉的 3 组基体,每组基体上以湿法施 R1 ,R1 (3 %) ,R1 (5 %) ,R1 (7 %) 4 种釉.热处理温度.由 30 升温至 ($t_g - 20$) ,保温 30 min;再升温至 ($t_g + 30$) 并保温 30 min,然后自冷至室温.实验结果表明,生坯、900 素烧坯为基体的微晶釉,坯体仍未烧结,坯釉结合差,即坯釉分离或在敲击下坯釉分离;烧结瓷坯作为基体的微晶釉,坯釉结合良好,机械敲击下坯釉不发生脱离现象.

从某种意义上讲,在釉烧过程中,只要坯釉之间出现物质转移,就可能产生有利于坯釉结合的坯釉中间层.这种物质的转移通常在坯、釉均出现液相的情况下较为有利.玻璃微晶化的温度通常较低,此时玻璃的粘度很高,呈塑性状态而非流动状态.生坯、900 素烧坯中出现液相的温度相对较高,在进行玻璃微晶化的温度,仍未有足量的液相可与玻璃体进行物质交换,因此中间层的形成遭到阻碍.只有烧结瓷坯,在釉烧前已经含有相当数量的玻璃相,坯中的玻璃相在釉玻璃微晶化温度时与釉玻璃近于同步地软化熔融,出现液相,产生复杂的物理化学反应,从而形成中间层.如果希望实现一次烧成制备微晶玻璃釉,有必要对坯的烧结温度提出较高要求.可以从调节坯体成分着手,使坯的烧结温度尽量接近釉烧的最高温度(微晶化制度的最高温度).在釉玻璃微晶化的同时,使坯体能够同步出现液相,两种成分的液相在坯釉结合面上交换物质,形成有利于坯釉结合的中间层.

2.2 添加少量粘土对微晶玻璃形成的影响

以湿法上釉时,由纯熔块制得的釉浆其稳定性是较差的,选择 R3 ,R4 熔块,分别外加质量分数为 7 %高岭土制成釉配方 R3 (7 %) ,R4 (7 %) ,通过影像烧结实验进行对比,以了解高岭土的添加是否影响釉的高温性状.影像烧结实验结果,如表 3 所示.表中, $t_{s,0}$ 为开始收缩温度, $t_{s,max}$ 为最大收缩温度, t_b 为边角变圆温度, t_h 为半球状温度, t_l 为流动状温度.结果表明,对化学组成不同的熔块,添加等量高岭土,高温性状的变化并不相同.结合表 1 所示熔块配方组成进行分析可以发现,熔块中铝质量分数较低时

表 2 熔块 DTA 曲线分析所得温度参数

序号	R1	R2	R4	R5	R6	R8
$t_s/()$	-	-	709	747	763	732
$t_g/()$	800	808	811	840	882	837
$t_p/()$	858	856	848	887	929	879

(如 R3),外加高岭土的影响更为明显;熔块中铝质量分数较高时(如 R4),外加高岭土的影响相对较弱,

表 3 4 种釉影像烧结实验结果

样品	$t_{s,0}/(^{\circ})$	$t_{s,max}/(^{\circ})$	$t_b/ (^{\circ})$	$t_h/ (^{\circ})$	$t_L/ (^{\circ})$	$t_g/ (^{\circ})$	$t_p/ (^{\circ})$
R3	718	830	944	1 124	1 172	800	858
R3 (7 %)	832	1 034	1 170	1 178	1 182	820	862
R4	718	940	1 084	1 180	1 204	824	864
R4 (7 %)	730	864	1 182	1 204	1 212	829	871

但总的趋势是类似的.高岭土的添加提高了表征熔块高温性状的各项温度指标,特别是边角变圆温度、半球状温度及呈流动状温度.选择铝质量分数相对较低的熔块 R1 为基础釉,外加质量分数 3 %,5 %,7 %的高岭土,研磨均匀后,进行 DTA 分析(表 3).结果显示,添加少量高岭土的对主晶相析晶的温度参数有一定影响,起始析晶温度变化明显,提高了 20 以上;晶化温度也有所提高,但幅度不大;而高岭土添加量由 3 %增加到 7 %, t_g 和 t_p 的递增并不显著.对 4 种釉进行微晶化处理,即 30 升温至 $(t_g - 20)$ 保温 40 min,再升温至 $(t_g + 30)$ 保温 40 min,所得样品进行 XRD 分析,如图 1 所示.结果表明,加

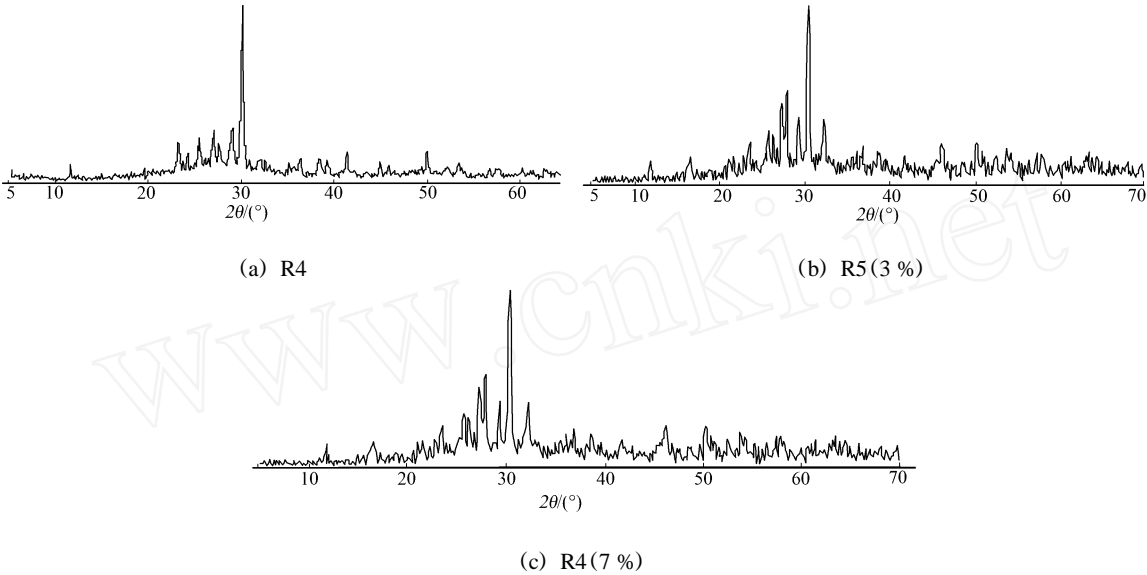
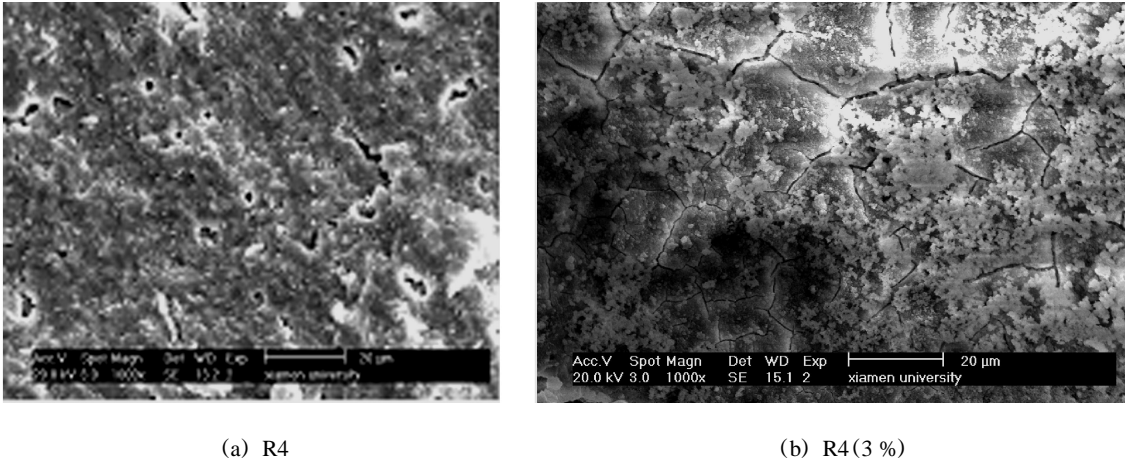
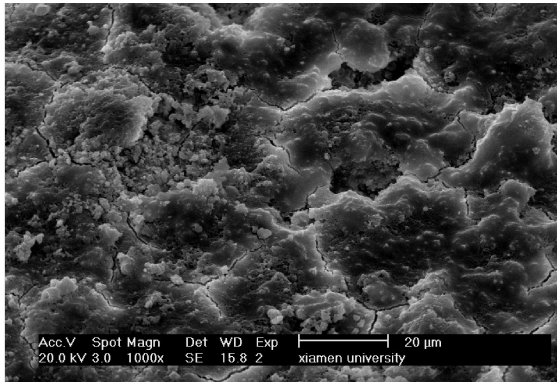


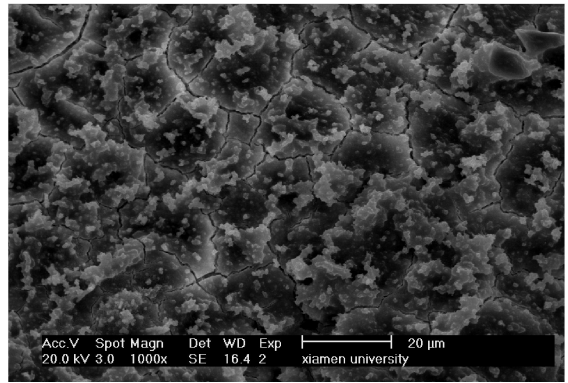
图 1 3 种釉的 XRD 谱图

入高岭土后主晶相不变,但析晶峰强度有所减弱,并且存在以固态夹杂物形式出现的高岭土.这将对微晶性能造成影响.以上微晶釉样品的 SEM 图像,如图 2 所示. SEM 图像表明,随着高岭土质量分数的增加,烧结样品都有微晶化迹象,但微晶化状态变差.结合湿法上釉的实验结果,可以认为在微晶玻璃制备中,釉料中加入少量高岭土有利于釉料的悬浮稳定性能.但由于微晶化温度较低,玻璃相无法与高岭土充分反应形成均一的显微组织,高岭土只能以均匀或不均匀分散的固态夹杂物形式存在.因此,与纯熔块制备微晶釉相比较,高岭土的加入,必然相应降低釉的硬度、机械强度和热力学性能等.





(c) R4(5 %)



(d) R4(7 %)

图 2 微晶化处理样品的 SEM 形貌

3 结束语

(1) 平面制品通常以干压法施釉,通过抛光处理获得高光泽度的微晶釉面,非平面制品可以考虑湿法施釉工艺.釉在微晶化处理时,玻璃体的粘度很大,表面张力不足以使釉面熔平.因此,湿法施釉用于日用瓷和化学瓷时,应考虑制品对釉面平滑度和光泽度的要求.当湿法施釉工艺达到釉面细腻光滑时,可以得到具有亚光效果的微晶釉.(2) 微晶釉应考虑坯釉结合问题,当坯的烧成温度和釉的微晶化温度接近时,重点考虑两者热膨胀系数是否匹配.当坯体烧成温度和釉微晶化温度相差较大时,可以考虑使用烧结坯作为微晶釉的基体.以烧结坯作为微晶釉的基体,坯釉结合良好,机械敲击无法使坯釉分离.(3) 外加少量高岭土可以提高釉浆的稳定性,但对釉玻璃体的微晶化产生一定影响.

参 考 文 献

1 Rinc ón J M, Romero M, Marco J. Some aspects of crystallization microstructure on new glass-ceramic glazes[J]. Materials Research Bulletin, 1998, 33(8): 1 159 ~ 1 164

2 Ferrari A M, Barbieri L, Leonelli C, et al. Feasibility of using cordierite glass-ceramics as tile glazes[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(7): 1 757 ~ 1 766

3 梁忠友,袁清习,张明亮,等. $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系微晶搪瓷面釉的研究[J]. 玻璃与搪瓷, 1998, 26(3): 11 ~ 15

4 俞平利,吴丹丹,吴季怀. 非平面陶瓷基微晶釉的晶化研究[J]. 矿物学报, 2005, 25(3): 208 ~ 212

5 西北轻工业学院. 陶瓷工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1980. 142 ~ 154

Studying on Basic Technology of Ceramic-Glass Glaze

Yu Pingli Liu Peide Zhang Jingyang

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract The basic technology of $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system ceramic-glass glaze was discussed. Focal point of the research included glazing method, glaze-body bonding and impact of adding a little kaolin. The result showed: (1) Smoothness and glossiness of glaze should be considered when ware was glazed by wet process glazing. Generally, ceramic-glass glaze by wet process glazing would be mat glaze unless glaze surface was polished. (2) It showed good glaze-body bonding when sintered body was chosen as matrix, and glaze would not be separated from body by mechanical impact. (3) Crystallization temperature (t_g , t_p), microstructure and performances of glass were varied by adding a little kaolin to frit. It was bad to mechanical performance of glaze such as hardness and wear resistance, also was thermal performance.

Keywords ceramic-glass glaze, technology, wet process glazing, glaze-body bonding, kaolin