

文章编号: 1000-5013(2009)04-0417-03

采用烧结法制备微晶玻璃陶瓷板

吴大军

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 把天然矿物原料长石、石英和双飞粉、碳酸钡、氧化锌等粉料混匀,然后在熔块窑炉中熔融成玻璃液。经水淬,筛分成具有一定粒级的碎粒,干燥后置于模具中压实、压平,于辊道窑中晶化烧结成微晶玻璃陶瓷板。同样,也可以把上述熔块小颗粒用布料器在素坯上布料,经滚筒把熔块压平、压实,然后进辊道窑晶化,烧结成微晶玻璃陶瓷。制成的微晶玻璃陶瓷板产品的莫氏硬度为6.5,光泽度为98 Gs(光泽单位)以上,抗弯曲强度为31.4 MPa,抗压强度为450 MPa,吸水率为0.1%,具有耐急冷急热、耐酸碱、耐污染的能力。

关键词: 微晶玻璃陶瓷; 辊道窑; 烧结法; 烧成制度

中图分类号: TQ 171.73⁺³

文献标识码: A

微晶玻璃是20世纪60年代初发展起来的一种新型玻璃,由微晶体相和玻璃相相互均匀分布组合而成,其结构和性能与玻璃和陶瓷都不相同,具有优异的独特的性能^[1-5]。微晶玻璃陶瓷是一种新型建筑陶瓷材料,其性能独特,集中了玻璃、陶瓷、天然花岗岩和大理石的优点,又克服了它们的缺点,是现代建筑装饰高档的理想材料^[6-7]。本文介绍微晶玻璃陶瓷板的生产技术,并讨论了板材理化性能、气孔、模具和晶化窑炉等问题。

1 原材料的制备

1.1 熔块

熔块用的原料(质量分数):石英砂(95.1%);长石粉(SiO_2 68.1%, Al_2O_3 18.2%, K_2O 9.8%, Na_2O 2.5%, MgO 0.40%, CaO 0.60%, TiO_2 0.20%, Fe_2O_3 0.10%);工业碳酸钙(98.9%);碳酸钡(98.5%);氧化锌(99.4%);硼酸(99.0%);工业氧化铝(94.5%)和纯碱(Na_2CO_3 , 97.5%)。熔块的赛格尔式(也称釉式):0.106 K_2O , 0.097 Na_2O , 0.122 MgO , 0.466 CaO , 0.145 ZnO , 0.074 BaO ; 0.119 Al_2O_3 , 0.002 Fe_2O_3 , 0.096 B_2O_3 , 0.021 Sb_2O_3 ; 1.747 SiO_2 。

微晶玻璃陶瓷的主要原料为石英粉、双飞粉和长石粉。长石粉、硼酸和氧化锌为熔剂, ZnO , BaO 和 B_2O_3 可提高其光泽度,氯化锑为消泡剂,要求原料中 Fe_2O_3 应尽可能少,主晶相是硅灰石(CaSiO_3)。

熔块的炼制的工艺流程:原料 配料 混匀 熔制 水淬 烘干 研磨 过筛 熔块,小颗粒备用。把混匀的原料进熔块窑炉中于1500~1550℃熔融成玻璃液,水淬,烘干后研磨过60目筛,制得白色的玻璃熔块小颗粒。

如没有加入着色剂,熔块颗粒呈白色。若向熔块配方中加入一定量呈色的金属氧化物一起炼制,就可制得红、黄、绿、黑、灰、棕等多种颜色的熔块,其颜色深浅与加入的氧化物量有关。通过小量试验确定氧化物的加入量,把各种颜色熔块小颗粒按一定比例混匀,经烧结,可生产出所需要的各种花色的微晶玻璃陶瓷板材。如果向熔块配方中加入现有的陶瓷色剂,很难制得预期的有色熔块。这可能是由于在高温炼制熔块时,陶瓷色剂发生分解。

1.2 素坯砖

素坯砖生产的工艺流程:配料 球磨 过筛 除铁 造粒 压砖坯 素烧。制备素坯后,把熔块小

收稿日期: 2008-05-22

通信作者: 吴大军(1971-),男,实验师,主要从事陶瓷材料的研究。E-mail: wudj@hqu.edu.cn.

颗粒堆放在坯上压实、压平,最后进辊道窑烧结成微晶玻璃陶瓷.坯用原料多为粘土矿类,其化学组成(质量分数)如表 1 所示.表 1 中,为烧失量.

表 1 坯用原料的化学组成

Tab. 1 The chemical composition of raw material

序号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	%
1	51.05	22.71	0.36	0.26	1.45	0.05	0.94	1.04	17.08
2	76.46	13.72	0.05	0.17	4.81	3.87	0.22	0.31	0.37
3	66.27	19.20	2.95	0.69	2.56	1.16	0.46	0.37	6.72
4	54.01	28.37	0.14	0.21	0.70	0.63	1.01	1.24	12.30
5	71.80	14.06	3.28	2.12	1.55	2.88	0.28	0.30	4.40
6	61.04	23.96	0.01	0.18	2.23	4.46	0.94	0.60	7.01

为了与微晶熔块紧密结合,保证烧结后的微晶玻璃陶瓷产品的平整度,需仔细调整膨胀系数使其与之相适应.经多次试验,坯体的坯式:0.152 K₂O,0.097 Na₂O,0.211 MgO,0.110 CaO;0.985 Al₂O₃,0.015 Fe₂O₃;4.87 SiO₂,0.025 TiO₂.用国产 15 t 球磨机球磨坯料, $m(\text{原料}) : m(\text{球}) : m(\text{水}) = 1.0 : 1.9 : 0.65$,球磨 15 h,坯料细度经 250 目筛余 0.85%~1.10%,密度为 1.65~1.72 kg·m⁻³.过 100 目筛后,经电磁式除铁器除铁,喷雾造粒,制得微粉,其粉料颗粒大于 60 目约占 85%.粉料陈腐 24 h 以上,经压机压制,产品规格为 300 mm×300 mm×6 mm.

素烧时,要控制好氧化阶段,使其不出现黑心.采用 95 m×2.8 m 的自控式辊道窑,水煤气为燃料,最高烧成温度为 1 180~1 200℃,烧成周期为 85~95 min.

2 微晶玻璃陶瓷的生产

(1) 采用模具生产.在模具里撒上一小层隔离粉末,用自动布料器把熔块小颗粒堆放在模具中,采用滚筒把熔块小颗粒压平、压实,然后进辊道窑烧结成微晶玻璃陶瓷板.撒隔离层粉末的目的是让烧成的板材脱离模具,使模具仍可以继续反复使用.

(2) 采用素坯生产.须先清扫素坯表面的灰尘,用自动布料器把微晶熔块小颗粒堆放在素坯上,用滚筒把熔块压平、压实,然后进入辊道窑烧结成微晶玻璃陶瓷板.

采用陶瓷烧结法工艺,先将熔制好的熔块研磨成一定大小(60 目)的玻璃粉.目的是增加其表面能和表面缺陷,降低微晶成粒位垒,不需要外加晶核剂,就可以烧成微晶玻璃陶瓷.产品主晶相是硅灰石.采用 95 m×2.8 m 的自控式辊道窑作为晶化烧结窑炉,烧成周期 3 h,烧成温度为 1 000~1 100℃,晶化处理温度为 1 000~1 010℃,要求温差变化不能大.烧成包括核化、晶化、烧结和冷却过程.与釉面砖不同,烧制出来的产品,需要磨机抛光,但目前尚没有专用的微晶玻璃陶瓷自动抛光机.

3 结果与讨论

3.1 制品的理化性能

采用陶瓷生产工艺,把配料熔化为玻璃液,水淬、研磨、筛分成碎粒,干燥后堆放在模具匣钵中,压平、压实,然后进辊道窑核化、晶化、烧结、退火、冷却.制成的微晶玻璃陶瓷板产品的莫氏硬度为 6.5,光泽度为 98 Gs(光泽单位)以上,耐急冷和急热的能力表现为 0~120℃下试验 3 次不裂,抗弯曲强度为 31.4 MPa,抗压强度为 450 MPa.其吸水率为 0.1%,不受 H₂SO₄ 和 NaOH 的腐蚀,耐污染.

3.2 模具的选择

模具应是耐火材料制成的,并要求可经久反复使用,以降低生产成本.采用粘土类制成的匣钵模具,容易制造且价格便宜,但强度不足,较易破损.采用高氧化铝等耐火材料制成模具,强度高些,但价格也高些,可通过实验研制.采用素坯为底砖制板材,容易生产平面的板材,但要生产其他形状的板材,则较困难.因此,模具制作仍需努力探索.

3.3 气孔问题

若微晶玻璃陶瓷中存在气孔,将直接影响产品的性能和质量.产生气孔的主要来源有 2 个方面:其

一是熔块颗粒内的气体,另一个是熔块颗粒之间的空隙.因为在熔块熔制过程中,原料都是粉末颗粒,不可避免地包裹一些气体在里面,且在熔制时,有些原料将分解产生气体.解决的办法是提高熔制温度,延长保温时间,使原料分解反应完全,让气体排尽,还可以加入少量消泡剂氯化锑,以排除熔块颗粒中的气体.要解决熔块颗粒间隙之间的空气,就应该控制好烧成曲线,在辊道窑前段温度不能升得太快,以便让熔块未开始熔融时,就把颗粒间的空气排尽,从而消除气孔.采用素坯生产微晶玻璃陶瓷时,素坯中的气体的排除,也是控制好烧成制度,其解决办法与生产釉面砖相同.

3.4 晶化烧结的窑炉选择

国外烧结微晶玻璃陶瓷的窑炉主要采用隧道窑,但设备费用高,各段温差较大,难以实现大批量自动化生产.辊道窑的设备费用较低,各段温度容易控制,容易自动化大批量生产.因此,可以把现有的烧结墙地砖的辊道窑炉作适当改进,让窑炉各段温度都能自由调控,确保完成核化、晶化烧结全过程.

4 结束语

以石英粉和长石粉为主要原料,采用烧结法工艺,在辊道窑中烧结微晶玻璃陶瓷板材.其质量优于天然石料和陶瓷墙地砖产品,是玻璃、陶瓷、天然花岗岩优良的更新换代产品.

本工作得到华侨大学材料科学与工程学院吴绍祖教授的悉心指导,特此致谢.

参考文献:

- [1] 王文娟,戚 凭,李延强,等.陶瓷/微晶玻璃复合材料耐磨性的研究[J].青岛大学学报:自然科学版,2005,18(1):53-57.
- [2] DONG Guo-ping,TAO Hai-zheng,XIAO Xiu-di,et al. Second harmonic generation in transparent microcrystalline - CdGa₂S₄-containing chalcogenide glass ceramics[J]. Optics Communication,2007,274(2):466-470.
- [3] CHEN GJ, JIAN L Y,CHANG Y S,et al. Preparation and properties of barium ferrite microcrystal in B₂O₃-Bi₂O₃ glass[J]. Journal of Crystal Growth,2005,277(1/4):457-461.
- [4] TANAKA K,HIRAO K,SOGA N,et al. Preparation magnetic properties of glass-ceramics containing magnetite microcrystals in calcium iron aluminoborate system[J]. Journal of Magnetism and Materials,1997,168(1/2):203-212.
- [5] CHEN GJ,LEE H M,CHANG Y S,et al. Preparation and properties of yttrium iron garnet microcrystal in P₂O₅-MgO glass[J]. Journal of Alloys and Compounds,2005,388(2):297-302.
- [6] 毛必明.新型建材——微晶玻璃板材的制造及展望[J].陶瓷研究,1996,11(4):199-200.
- [7] 俞平利,马拴锁.山西翼城高炉渣在微晶玻璃中的应用[J].华侨大学学报:自然科学版,2008,29(01):17-21.

Preparation of the Microcrystal Glass-Ceramics by Sinter

WU Da-jun

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

Abstract: The powders of natural minerals and precessing ingredient including feldspar, quartz, calcium carbonate, barium carbonate, zinc oxide were mixed together, and were melted into glass liquid in smelting furnace. After being treated by water, the dried glass substances of small pellet were shaped in a model, and then were sintered into microcrystal glass-ceramics in roller furnace. Its hardness strength, luster strength, resistance against winding strength, resistance against pressure strength and water absorption particularly are 6.5, 98 Gs, 31.4 MPa, 450 MPa and 0.1%, respectively. It possess good resistance against quick cooling and heating and heat, acid-alkuli surroundings, and pollution.

Keywords: microcrystal glass-ceramics; roller furnace; sinter; sintering system

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:陈国华)