

文章编号: 100025013(2010)020180203

镁质生料无光釉的研制

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、滑石和双飞粉、氧化锌、碳酸钡等粉料混匀, 按合适的技术工艺制备釉浆, 以淋釉法在素坯上施釉, 于辊道窑中烧结成无光釉. 研究 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 等氧化物, 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 质量比、烧成制度和其他因素对无光釉的影响. 结果表明, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比应控制为 5.0~6.2, 釉料烧成时在 1 260 e 下保温 25 min, 然后急速降温至 1 170 e, 再缓慢降温至 1 130 e, 让玻璃相中过饱和无光剂呈微小晶体充分析出, 可制得品质优良的镁无光釉产品.

关键词: 镁质无光釉; 生料釉; 烧成制度; 淋釉法

中图分类号: TQ 174.6⁺ 14

文献标识码: A

水晶光泽釉面砖属于高光泽、高档次的陶瓷产品, 一般用于门面装璜及室内墙体装饰^[1]. 水晶光泽釉面砖存在两个缺点: 一是釉面光亮如镜, 但容易造成光反射污染; 二是水晶光泽釉釉料大多使用红丹、硼砂、硼酸和 ZnO 等价格昂贵的原料, 而且需要制成熔块釉. 采用无光釉^[30] 特别是镁质无光釉生产的墙地砖和卫生洁具产品, 具有质地柔和、平滑光润、热稳定性好、抗压强度较大、耐脏污、吸水率低、抗折强度高、耐磨损、耐腐蚀、易清洁等特点, 而且其釉用原料价格便宜, 且不需要炼制熔块. 本文研制了镁质无光釉, 并探讨影响其烧成的因素.

1 实验部分

1.1 釉用原料及其化学成分

釉用原料均为工业纯, 包括双飞粉(含 99% 的 CaCO_3)、石英、氧化铝、氧化锌、碳酸钡等. 釉用原料的化学成分(质量分数), 如表 1 所示.

表 1 釉用原料的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of glaze material

原料	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2	烧失量
钾长石	67.51	17.58	0.27	0.35	10.85	2.6	0.12	0.09	0.61
钠长石	70.51	16.33	0.45	0.37	1.15	10.25	0.11	0.10	0.60
烧滑石	64.35	0.76	0.44	34.26	0.01	0.01	0.12	0.05	0
硅灰石	54.03	0.35	44.10	1.12	0.02	0.02	0.10	0.10	0.14
高岭土	46.85	36.87	0.22	0.49	0.10	0.05	0.72	0.12	14.58

1.2 釉料配方^[6]

通过正交试验, 可以确定釉料配方, 其塞格尔釉式(摩尔数): 0.081 K_2O , 0.100 Na_2O , 0.182 CaO , 0.565 MgO , 0.042 ZnO , 0.030 BaO ; 0.352 Al_2O_3 , 0.004 Fe_2O_3 ; 2.110 SiO_2 , 0.003 TiO_2 .

1.3 生料釉制备的技术参数

破碎后的釉用原料烧滑石、长石、石英、 Al_2O_3 、双飞粉、 ZnO 、 BaCO_3 、煅烧高岭土及高岭土, 过 20 目筛便可入磨. 入磨技术参数: $m(\text{料})/Bm(\text{球})/Bm(\text{水}) = 1.0/2.0/0.6$, 球磨细度为万孔筛余 0.01%~0.03%, 釉浆密度为 1.55~1.70 kg/L , 施釉厚度约为 0.5 mm, 三聚磷酸钠质量分数为 0.4%, 羧甲

收稿日期: 200920219

通信作者: 吴大军(19712), 男, 实验师, 主要从事陶瓷材料的研究. E-mail: wudj@hqu.edu.cn.

基纤维素质量分数为 0.15%, 烧成周期为 55 min, 烧成温度为 1 260 e .

烧成制度: 釉料在 1 260 e 保温 25 min, 使釉料充分熔融; 然后, 急速降温至 1 170 e , 再缓慢降温至 1 130 e , 使玻璃相中过饱和和无光剂呈微小晶体充分析出, 最后是自然冷却至出炉.

1.4 坯体配方^[6]

经试验确定了坯体配方, 其坯式(摩尔数): 0.152 K₂O, 0.097 Na₂O, 0.211 MgO, 0.110 CaO; 0.985 Al₂O₃, 0.015 Fe₂O₃; 4.870 SiO₂, 0.025 TiO₂

1.5 坯体制备的工艺参数

利用国产 15 t 球磨机球磨坯料. $m(\text{料})/Bm(\text{球})/Bm(\text{水}) = 1.00/1.90/0.65$, 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 # L⁻¹ 过 100 目筛后, 经电磁式除铁器除铁, 然后喷雾造粒, 制得微粉, 其粉料颗粒大于 60 目约占 85%. 粉料陈腐 24 h 以上, 坯体粉料经压机制成尺寸为 200 mm @300 mm @6 mm 的釉面砖坯, 经素烧成为素坯.

2 结果与讨论

2.1 Al₂O₃/SiO₂ 比例对无光釉面的影响

Al₂O₃ 和 SiO₂ 是釉中必不可少的最重要的组分, 它们与无光剂 MgO 在熔融和冷却过程中析出堇青石微小结晶, 使釉面呈现无光. Al₂O₃ 是结晶生成抑制剂, 既能增加釉熔体的粘滞度, 又能抑制釉生成大颗粒结晶, 还可以增加釉的硬度、机械强度、抵抗风化能力及克服釉裂现象. SiO₂ 摩尔数增加时, 也会增加釉面的机械强度、硬度、抗水性和化学腐蚀, 提高釉的熔融温度, 降低釉熔融时的流动性和釉的膨胀系数. 釉中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 主要是由长石、粘土、滑石等硅酸盐引入, 不足部分可加入石英粉和 Al₂O₃ 粉予以调节.

当 Al₂O₃ 摩尔数较大时, 可促进釉面微细晶粒的形成, 对获得无光釉有利. 但 Al₂O₃ 摩尔数太大, 将显著地增加釉的烧成度, 提高玻化温度, 容易生烧而导致釉面粗糙. 相反, 若 Al₂O₃ 摩尔数太小, 则不利于抑制釉面结晶, 生成大颗粒结晶而导致釉面粗糙. 如果 SiO₂ 摩尔数太大, 则生成玻璃相过多, 易形成光泽釉. 此外, 还会提高釉的熔融温度和釉熔体的粘度, 从而使得各种原料在熔融过程中生成的气体难以排除干净, 导致釉面生成针孔缺陷. 相反, 如果 SiO₂ 摩尔数太小, 会因釉中生成的玻璃相不足量, 而致使釉面不够光滑细腻, 容易吸污, 同时还会引起釉中的空间网络结构不够稳定, 导致釉面开裂现象.

显然, 应该严格控制釉中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的摩尔数, 以及 Al₂O₃ 和 SiO₂ 之间的比例. 一般来说, 当 Al₂O₃/SiO₂ 的比例为 1 B 7~1 B 10 时, 釉面会形成光泽釉. 这是因为釉面生成过多的玻璃相而呈现光泽的缘故. 本实验的无光釉, 其 Al₂O₃/SiO₂ 比例控制在 1 B 5. 0~1 B 6. 2 之间.

2.2 长石用量对无光釉面的影响

长石是釉的重要熔剂, 在高温熔化时产生液态玻璃相, 可促进固相反应, 降低熔体的高温粘度. 由它引进 K₂O, Na₂O 与其他熔剂成分, 可形成各种固熔体(玻璃相), 能提高釉面白度和密度, 从而赋予制品一定的机械强度. 钠长石的始熔温度比钾长石低, 熔融成玻璃后的粘度较小, 并能快速溶解石英且溶解度最大. 所以, 选用钠长石多些为好. 又因无光釉中 Al₂O₃ 摩尔数比较高, 使玻璃相的高温粘度较大, 所以适当的引入较多量的长石, 以使高温熔融过程中产生的气体排除干净, 避免针孔缺陷.

2.3 CaO, BaO, ZnO 摩尔比对无光釉面的影响

由双飞粉(CaCO₃)引入的 CaO 起助熔作用, 它易与其他共存组分结合生成多种共熔体降低釉的熔融温度, 而且还能降低釉的成熟温度和高温粘度, 增加釉的高温流动性, 促进釉面平滑光滑. 同时, CaO 容易与 SiO₂, Al₂O₃ 反应, 能溶解多量的石英和 Al₂O₃. 由于 CaO 也是无光剂, 过量 CaO 与 SiO₂, Al₂O₃ 反应生成钙长石, 在冷却时重新析出而促进无光效果的形成. 实验还表明, 钙的化合物能改善坯釉结合性能, 使釉稳定. 同时, 它还可以提高釉的弹性、抗风化性、抗水性及抗拉强度, 其热膨胀系数比碱金属低, 能防止釉面开裂. 所以, 钙化合物是所有釉的基础成分之一.

ZnO 也是助熔剂, 它可降低釉的烧成温度, 并增宽釉的烧成温度范围, 提高釉的白度、弹性和热稳定性, 并能促进无光釉的形成. 与 CaO 相比, BaO 是较强的熔剂, 它可降低釉的高温粘度, 调节釉的烧成温度, 并具有抵抗气氛作用的重要优点. 同时, 它还具有抑制结晶的作用, 对无光釉有促进作用. 总之,

加入 CaO, ZnO 和 BaO 等成分,可调节釉的膨胀系数、高温流动性、烧成温度,增强釉的白度、弹性和硬度,并能促进微晶的形成,从而获得理想的无光釉.

2.4 釉层厚度对无光釉面的影响

施釉厚度对无光釉面有较大的影响1 釉层太薄,不能完全遮盖坯体,使釉面粗糙不平,无光效果差;釉层太厚,易产生针孔、滚釉等缺陷1 结果表明,釉层厚度为 0.4~ 0.8 mm 时,釉面效果较好.

2.5 无光釉的烧成制度

仅有合适的无光釉组成(即配方中必须含有一个或一个以上足够过剩的能析出微晶的金属氧化物,如 MgO, CaO 等),是不能形成无光釉的1 合理的烧成制度和合适的冷却速度,是形成无光釉的充分必要条件.当然,不同的釉料配方,其最佳烧成制度不同,也必须有各自最佳的烧成温度和最合适的温度下的保温时间,以保证釉的充分熔融.

更重要的是,应选择最合适的冷却速度1 若冷却速度太快,会导致晶体(堇青石和镁长石)来不及生长,形成光泽釉而不是无光釉;若冷却速度太慢,则析出大颗粒晶体,也不能获得无光釉,而且釉面粗糙.因此,在实际生产中必须拟定几个温度段1

3 结束语

获得优质的镁质无光釉的关键条件是,严格控制 Al_2O_3 , SiO_2 的摩尔数和两者间的比例,而且釉组成中必须含有足够量的 MgO,以保证 MgO 与 Al_2O_3 , SiO_2 在烧结过程中析出堇青石微小晶体,使釉面呈现无光.此外,合理的烧成制度和合适的冷却速度是形成无光釉的充分必要条件.镁质生料无光釉烧成温度较宽、制釉工艺简单、容易操作和控制,并且成本低,既适应于小企业生产,也适合大企业生产,在陶瓷市场中具有广阔应用前景.

参考文献:

[1] 戴新义. 一次烧成水晶釉的研究[J]. 陶瓷工程, 1998, 32(2): 31032.
[2] 王文亮. 低温块烧内墙砖水晶釉化妆土的试制[J]. 陶瓷工程, 1997, 31(5): 29031.
[3] 汪良贤. 关于无光釉几个问题的探讨[J]. 中国陶瓷工程, 2001, 8(1): 40045.
[4] 沈毅, 许莹, 李桂娟, 等. 卫生陶瓷钙质无光釉的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2003, 10(3): 24025.
[5] 袁爱华. 低温块烧内墙砖无光釉的试制[J]. 陶瓷工程, 1997, 31(2): 18019.
[6] 素木洋一. 釉及色料[M]. 刘可栋, 等译1 北京: 中国建筑工业出版社, 1978.

Trial Preparation of Magnesium Raw Mat Glaze

WU DaQun

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

Abstract: Powders of natural raw minerals including feldspar, quartz and talcum were mixed with calcium carbonate, barium carbonate and zinc oxide, and then the mixture were prepared into glaze slip by using a reliable technique. By poutring the glaze slip onto the base, mat glaze was obtained after being fired in a roller hearth kiln. Influences of oxides such as Al_2O_3 , SiO_2 and MgO and the ratio Al_2O_3/SiO_2 , the firing schedule as well as other on the mat glaze were investigated typically. The results show that with SiO_2/Al_2O_3 ratio controled between 5.0 and 6.2, keeping the fired glaze at 1260 e for 25 min, decreasing the temperature sharply to 1170 e and then slowly to 1130 e, magnesium raw mat glaze was prepared.

Keywords: magnesium mat glaze; raw meal glaze; firing system; pouring glaze method

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 陈国华)