

文章编号: 1000-5013(2010)04-0418-04

深黑色花岗岩粉体在铁系釉中的应用

俞平利, 冯伟, 刘培德

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以深黑色花岗石粉为主要原料,碎玻璃和红土作为辅助原料,研制铁系釉,并分析釉成分、烧成制度因素对釉性状的影响.结果表明,深黑色花岗石粉的用量以 65 % ~ 100 % 为宜,玻璃粉和红土加入量均以 5 % ~ 10 % 为宜.此外,烧成制度影响釉的性状,烧成制度的变化改变铁的相变状态,高温有利于铁的分相和铁质富集析出.配合少量红土和碎玻璃粉,可以制得饴釉、铁红釉、光泽黑釉、花釉,甚至“油滴”釉等铁系釉.

关键词: 铁系釉; 花岗石; 玻璃; 红土; 烧成制度

中图分类号: TQ 174.4⁺3

文献标识码: A

铁在硅酸盐熔体中的作用机理已有研究,有关铁系釉的报告时有出现^[1-4].如俞平利等^[5]研究铁对 $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系玻璃微晶化的影响;张术根等^[6]认为 Fe_2O_3 是 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 体系比较有效的晶核剂, Fe_2O_3 在热处理过程中诱导玻璃的分相,而玻璃的分相促进了晶体的成核生长.国内含铁固废物的研究多侧重于微晶玻璃的研制.文[7]以高含铁的固体废物高炉渣为主要原料制备微晶玻璃,并研究了铁的析晶效应.本文选择了含铁量较高(9.8 %)的深黑色花岗岩碎粉料(石材业的碎料和锯切粉体)为主原料,同时引入碎玻璃和红土作为辅助原料,研制铁系釉并作相关研究.

1 实验方法

1.1 釉的配方设计

本研究的铁系釉,以深黑色花岗石粉(山西黑)、废窗玻璃粉和泉州红土为原料配料,原料的化学组成(质量分数 w)如表 1 所示.配方釉式组成,如表 2 所示.其中:配方编号由其红土含量和废窗玻璃粉的含量决定,如 0-20 表示含红土 0 %,窗玻粉 20 %,并由石粉补充至 100 %.

表 1 原料的化学组成

Tab.1 Chemical composition of the raw materials

原料	$w(K_2O)$	$w(Na_2O)$	$w(CaO)$	$w(MgO)$	$w(Al_2O_3)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(SiO_2)$	$w(TiO_2)$
山西黑(石粉)	1.83	2.23	7.23	4.95	13.94	9.84	57.21	1.39
窗玻璃粉	1.31	9.53	6.58	3.61	2.25	0.50	72.44	0.06
泉州红土	2.00	0.00	0.22	0.96	32.71	5.54	43.71	0.001

表 2 配方釉式组成

Tab.2 Empirical formula of glaze

配方	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Si_2	TiO_2
0-0	0.063	0.117	0.420	0.400	0.445	0.201	3.099	0.057
0-5	0.062	0.135	0.413	0.390	0.422	0.189	3.106	0.053
0-10	0.060	0.152	0.407	0.381	0.399	0.178	3.113	0.050
0-15	0.059	0.169	0.401	0.371	0.377	0.167	3.120	0.047

收稿日期: 2009-09-29

通信作者: 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(D0610014); 华侨大学科研基金资助项目(08HZR02)

续表								
Continued table								mol
配方	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Si ₂	TiO ₂
0-20	0.057	0.186	0.395	0.362	0.355	0.156	3.127	0.044
5-0	0.066	0.116	0.417	0.401	0.496	0.205	3.197	0.056
5-5	0.065	0.135	0.410	0.391	0.471	0.193	3.203	0.053
5-10	0.063	0.153	0.404	0.381	0.447	0.181	3.210	0.049
5-15	0.061	0.170	0.397	0.371	0.423	0.169	3.216	0.046
5-20	0.060	0.188	0.391	0.361	0.400	0.158	3.222	0.043
10-0	0.070	0.115	0.414	0.401	0.551	0.210	3.304	0.056
10-5	0.068	0.134	0.407	0.391	0.525	0.197	3.309	0.052
10-15	0.064	0.172	0.394	0.370	0.473	0.172	3.320	0.045
10-25	0.061	0.207	0.381	0.351	0.424	0.149	3.330	0.039
10-35	0.058	0.241	0.369	0.332	0.377	0.126	3.339	0.032
15-0	0.073	0.114	0.410	0.402	0.612	0.215	3.421	0.055
15-5	0.071	0.134	0.403	0.391	0.583	0.201	3.425	0.051
15-10	0.070	0.154	0.396	0.380	0.555	0.188	3.429	0.048
15-15	0.068	0.173	0.389	0.370	0.528	0.175	3.433	0.044
15-20	0.066	0.192	0.383	0.359	0.501	0.163	3.437	0.041

1.2 烧成制度的设计

烧成过程中,Fe₂O₃ 在氧化气氛下,1 100 ℃以上开始分解形成 Fe₃O₄ 和 O₂. 反应分两步进行^[8] :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{FeO} + \text{O}_2 \quad , \quad \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4.$$

该反应在 1 200 ~ 1 250 ℃强烈进行,放出大量的氧气,气泡排出会在釉的表面形成泡痕,并带动熔体中的铁质成分上升浮于釉面. 铁质成分在泡痕附近富集,从而形成铁的过饱和熔液,产生析晶形成如“油滴”等铁系相变(分相和析晶)釉种.

根据铁在硅酸盐熔体中的高温行为,分别以 1 250,1 280,1 300 ℃为釉的最高烧成温度,并在最高烧成温度保温 30 min,作为釉的烧成制度.

2 结果与分析

2.1 影像烧结分析

选择不同配方进行影像烧结温度测试,以了解成分变化对釉的烧成温度的影响,结果如表 3 所示. 釉熔体呈流动状态时的温度不是很高,如果制作光泽黑釉,烧成温度可以确定为 1 200 ~ 1 230 ℃.

表 3 影像烧结温度测试结果

Tab.3 Sintering temperature determined by image method					
配方	开始收缩	最大收缩	边角变圆	呈半球状	呈流动状
0-0	1 025	1 1 89	1 203	1 207	1 213
0-20	969	1 134	1 164	1 189	1 217
5-0	1 042	1 172	1 181	1 200	1 204
5-20	986	1 156	1 176	1 189	1 195
10-0	961	1 175	1 183	1 193	1 197
10-5	910	1 160	1 175	1 210	1 215
10-45	770	1 027	1 153	1 175	1 179
15-0	979	1 151	1 191	1 213	1 224
15-20	950	1 146	1 186	1 194	1 202

从表 3 可以发现,碎玻璃的加入,使得釉料开始收缩的温度极大降低,意味着釉料中液相出现提前,这有利于釉料中各成分间的反应更加充分. 但是由于玻璃粉中 SiO₂ 质量分数较高,釉熔体的高温粘度也相应提高,这对气体的排除将是不利的. 此外,粘度的提高也使釉呈流动状态时的温度并未因碎玻璃加入而产生大的变化.

2.2 差热分析

取几组不同配方制备淬冷玻璃试样进行差热分析(DTA),结果如图 1 所示.从图 1 中可以看出,各配方在 1 100~1 250 之间出现放热峰,可以解释为铁质引起分相和磁铁矿析晶.在此温度区间作合理的恒温处理,利用分相和析晶作用,可以完成油滴釉或结晶釉等釉的制备,或避开分相和析晶作用以形成饴釉、光泽黑釉等.

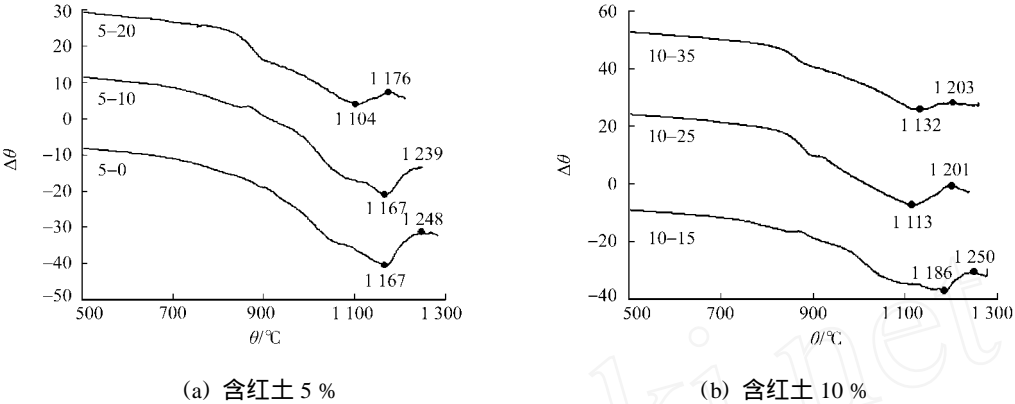


图 1 不同配方制备淬冷玻璃试样的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of quenched glass samples with different formulations

2.3 釉的烧成结果分析

2.3.1 玻璃粉-石粉相对含量变化对釉性状的影响 在红土含量不同的几组釉中,玻璃粉-石粉相对含量的变化对釉性状影响具有相似的规律.不加红土的一组配方的釉烧结果,如表 4 所示.

从表 4 可知,在石粉中加入玻璃粉并加大含量时,釉面开始出现针孔.这是由于玻璃中含有的 Na_2SO_4 等组分在高温下分解产生气体造成的,同时,玻璃的引入使配方的 SiO_2 含量升高导致熔体粘度变大.另外,随着玻璃粉的含量增加,配方中的 Fe_2O_3 含量也降低,因而铁质的析出与富集现象逐渐减少.从表 4 中可以看出,纯的石粉也可以成釉.

表 4 不含红土配方的釉烧结果

Tab. 4 Characters of glazes without red clay

配方	1 250	1 280	1 300
0-0	黑色釉面,光滑	红褐釉面,银色流纹	黑色釉面,红褐和银色斑点
0-5	黑色釉面,光滑	红褐釉面,银色流纹	黑色釉面,红褐和银色斑点,有针孔
0-10	黑色釉面,褐色流纹,有针孔	黑色釉面,有针孔	黑色釉面,红褐斑点,较大针孔
0-15	黑色釉面,有针孔	黑色釉面,褐色流纹,有针孔	黑色釉面,有针孔
0-20	黑色釉面,有针孔	黑色釉面,有针孔	黑色釉面,有针孔

2.3.2 粘土含量对釉性状的影响 红土含量的提高,使得配方釉式的中、酸性组分含量相对提高,如表 5 所示.当玻璃粉含量低(以 5 % 为例)时,随着红土含量的提高,釉色由黑色向红色过渡,而析出的铁质斑点由红色转为暗灰色,意味着富集铁质由褐铁矿向磁铁矿变化.但当玻璃粉含量较高(以 15 % 为例)时,析出铁质的矿物成分变化并不明显,因此釉色几乎不发生变化.

表 5 不同玻璃粉含量配方的釉烧结果

Tab. 5 Characters of glazes with glass dust 5 % and 15 %

配方	1 250	1 280	1 300
0-5	黑色釉面,光滑	红褐釉面,银色流纹	黑色釉面,红褐和银色斑点,有针孔
5-5	-	釉面间杂分布黑色与红褐色的花纹	釉面黑色,大片的红褐色的流纹
10-5	釉面黑色,粗糙无光泽	釉面黑色,大片的流纹,少量的针孔	釉面红褐色,黑色的斑点
15-5	釉面黑色,均匀斑点及小孔	釉面黑色,紫黑色的斑点	釉面红褐色,深紫色的斑点
0-15	黑色釉面,有针孔	黑色釉面,褐色流纹,有针孔	黑色釉面,有针孔
5-15	-	釉面黑色,针孔	釉面黑色,大片暗斑
10-15	釉面黑色,大小不均针孔	釉面黑色,不规则流纹	釉面黑色,红褐色流纹
15-15	釉面黑色,大片红褐色流纹,针孔	釉面黑色,片状银色、红色花纹	釉面黑色,有黄色的流纹

2.3.3 烧成制度对釉性状的影响 从表4、5中可以说明,烧成制度对釉性状有影响。在玻璃粉含量少的配方中,随着烧成温度的升高,釉由黑色转变为红色或黑色釉面出现红色及暗色斑点。因此,可以认为高温有利于铁质的分解与富集,这也是铁系釉中“油滴”釉、“茶叶末”釉、“铁金星”釉出现的机理。

3 结论与探讨

以深黑色花岗石粉为主要原料,配合少量红土和窗玻璃粉,可以制得饴釉、铁红釉、光泽黑釉、花釉,甚至“油滴”釉等多种类铁系釉。花岗石粉的用量可以达到65%~100%。加入5%~10%的玻璃粉有利于产生相变型铁系釉,红土加入量也以5%~10%为宜。

利用DTA分析参数,分析铁系釉的析晶与分相行为,以获得光泽釉或分相、结晶釉;根据影像分析参数可以研究氧化物对釉熔体高温行为的影响,确定合理的烧成温度。

玻璃粉、黑色花岗石粉、红土的含量直接影响釉的性状;烧成制度的变化改变铁的相变状态,高温有利于铁的分相和铁质富集析出。

釉相变状态受釉的高温流动性影响,在制品水平面及不同斜面部位呈现不同表现性状。平面状态时能产生油滴状斑点的釉,而在器物倾斜面上可能由于釉具有一定流动性而形成流纹或无斑点出现。流动性较好的釉,此现象更为显著。

参考文献:

- [1] 林星泉.利用磁铁矿尾渣开发陶瓷铁釉[J].陶瓷科学与艺术,2009(1):9-11.
- [2] 蒋鸿辉,游伟雄.铁系金属釉的制备与研究[J].中国陶瓷,2008,44(1):49-51.
- [3] 赵鸿声.惊世神品铁结晶釉[J].山东陶瓷,2007,30(5):44.
- [4] 武同青,罗瑞征.中温炆器天目油滴釉的研制[J].陶瓷科学与艺术,2003,39(6):12-15.
- [5] 吴丹丹,俞平利.铁对 $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系玻璃微晶化的影响[J].陶瓷学报,2006,27(4):387-392.
- [6] 张术根,韦奇,王大伟.以 Fe_2O_3 作晶核剂的尾矿玻璃陶瓷晶化研究[J].硅酸盐通报,1999,18(4):76-80.
- [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(1):17-21.
- [8] 祝桂洪,周健儿.陶瓷釉的配制基础[M].北京:轻工业出版社,1989.

A Research of Applying Powder of Jet Black Granite to Iron-Glaze

YU Ping-li, FEN Wei, LIU Pei-de

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

Abstract: Iron-glazes were made of powder of jet black granite (as main content), glass dust and red clay (as auxiliary content). Factors that influenced the character of glaze were investigated, including its component and the heating-up transformations. Results showed that when the amounts of jet black granite and red clay were among 65%~100% and 5%~15%, respectively, the glazes exhibited good performances. Enrichment and phase separation of iron occurred easily at higher temperature. Adding red clay and glass dust to powder of jet black granite, could result various iron based glaze, such as iron red glaze, mirror black glaze, furnace transmutation and even “oil spot” glaze.

Keywords: iron-glaze; granite; glass; red clay; temperature-time schedule

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:陈国华)