

文章编号: 1000-2278(2001)03-0165-05

无铅无镉无锌低镁低温透明色釉的研制

曹春娥 沈华荣 熊春华 郑乃章

(景德镇陶瓷学院)

摘 要

以普通着色金属氧化物为色剂,基釉为无铅无镉无锌低镁透明熔块釉,研制了系列透明色釉。其成熟温度在 1050~1100℃ 范围,发色良好,釉面光亮,显微硬度较高,适用于精陶与炆器之间的坯体。

关键词 颜色釉,无铅,无镉,无锌,低镁

中图法分类号: TQ174.4⁺3

文献标识码: A

TEST FOR LEAD—FREE, CADMIUM—FREE, ZINC—FREE AND LOW—MAGNEIUM COLOR—GLAZE

Cao Chune Shen Huarong Xiong Chunhua Zheng Naizhang

(Jingdezhen Ceramic Insitute)

Abstract

Serial colour—glazes were tested in that the colouring materials are common metal—oxides, the basic glaze are lead—free, cadmium—free, zinc—free and low—magnesium frit—glazes. Those glazes are brightly colouring, high gloss and high hardness when fried 1050~1100℃. And those glaze are sutable to be used on earthenware and stoneware bodies.

Keywords colour—glaze, lead—free, cadonium—free, zinc—free, low—magnesium

1 前 言

随着社会的发展和人们生活水平的提高,人们对陶瓷炊餐具装饰除了要求色彩多样、鲜艳明快外,更要求对人体健康无害、长期使用安全。颜色釉是常见的装饰方法,但为了得到鲜艳稳定的呈色和良好的釉面质量,基釉多采用含铅熔块釉,这就大大限制了其在陶瓷炊餐具上的应用。为此,本课题对低温无铅无镉透明釉进行了研究。为能适应多数普遍金属着色氧化物,基釉中不引入对呈色影响大的氧化锌、氧化镁等组

分。为确保对人体健康无害,除了无铅无镉外,基釉中还要求无钡、无铋等有害元素。本课题采用的色剂为普通着色金属氧化物,并系统地探讨了各氧化物的添加范围及其对呈色、釉面质量的影响。

2 实 验

2.1 实验原料

本实验采用的矿物原料化学组成见表 1。采用的化工原料为碳酸钙、硼酸,均为化学纯。

2.2 工艺流程及实验参数

表 1 矿物原料的化学组成(%)

Table 1 The chemical composition of mineral materials(%)

名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I·L	Σ
长石	66.29	20.95	0.02		0.97	0.64	0.90	9.58	0.37	99.72
石英	99.65			0.06	0.09					99.80
高岭	47.20	36.35	0.83		0.49	0.18		0.40	15.22	100.67

基釉:

原料称量配比(碳酸钙+硼酸)→研磨、混匀→熔融(1200℃,保温 0.5h)→淬冷→粉碎→干燥→配料(加入长石、石英、高岭)→球磨(快速磨 1h)→基釉备用

色釉及试片:

配料(基釉+色剂)→研磨、混匀→施釉(坯经 900℃素烧)→干燥→烧成(1050℃、1100℃,保温 1h)→试片

2.3 配方设计及研制

2.3.1 基釉配方设计

通过初步探索试验,查阅有关相图,拟定了将碳酸钙与硼酸以 1:2 摩尔量混合先熔制成熔块,再加入长石、石英、高岭配制成基釉的实验方案。再进行了二次正交测验,选出较好的基釉配方。

2.3.2 着色金属氧化物添加量及其对呈色、釉面质量的影响

(1)采用普通着色金属氧化物为色剂,它们是 Fe₂O₃、MnO₂、Cr₂O₃、CuO、CoO、NiO。

(2)各氧化物的添加量(%)分别是:Fe₂O₃ 为 3、5、7、9、11、13;MnO₂ 为 2、4、6、8、10、16;Cr₂O₃ 为 1、2、3、4、7、10;CuO 为 1、2、4、6、8;NiO 为 0.5、1、2、3、4;NiO 为 1、2、3、4、6、8。

(3)按上述各氧化物的不同添加量,分别与基釉充分研磨混匀,施于经 900℃素烧的精陶坯体,放入电炉中分别在 1050℃、1100℃下烧成,保温 1 小时,自然冷却。再用肉眼观察其呈色效果及釉面质量,得出各着色氧化物的最佳用量范围。

2.4 性能测试

采用 ZA-P 型高温显微镜测定了基釉的熔融温度范围;采用 PRZ-1 型晶体管式自动热膨胀仪测定了基釉的热膨胀系数;采用 71 型显微硬度计测定了基釉的釉面硬度。

3.1 基釉的研制结果与分析

(1)将实验所得性能、釉面质量较好的 2、3、8 号基釉的 SiO₂、CaO、B₂O₃ 摩尔含量,Si/Al,Si/B 列于表 2。

(2)其相应的热膨胀系数(×10⁻⁶/℃)、显微硬度(kg/mm²)、熔融温度范围列于表 3。

表 2 2、3、8 号釉的 SiO₂、CaO、B₂O₃ 摩尔含量,Si/Al,Si/B

Table 2 The SiO₂、CaO、B₂O₃ mol%,Si/Al,Si/B of No.2,3,8 glaze

配方号		2	3	8
摩尔含量(%)	SiO ₂	35.18	39.83	43.57
	CaO	26.26	24.76	24.22
	B ₂ O ₃	26.26	24.76	24.22
Si/Al(摩尔比)		5.63	6.23	6.86
Si/B(摩尔比)		1.26	1.52	1.80

表 3 2、3、8 号釉的热膨胀系数、显微硬度、熔融温度范围

Table 3 The thermal expansion,hardness,softening temperature

配 方		2	3	8
性能	热膨胀系数(×10 ⁻⁶ /℃)	6.68	7.91	8.16
	显微硬度(kg/mm ²)	468	481	519
熔融温度范围		730~900℃	730~900℃	760~900℃

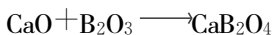
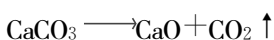
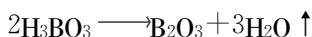
通过表 2、表 3,我们可以看出:随着基釉中 SiO₂ mol%,Si/Al,Si/B 的增加,热膨胀系数、显微硬度增大;B₂O₃ mol%、CaO mol%增加,则热膨胀系数、显微硬度减小。较好基釉的熔融范围都比较宽,显微硬度都比较高,且 1100℃釉烧时比 1050℃釉烧时的显微硬度更高。

Si/Al 的增加,会使热膨胀系数增大,即当 SiO₂ 摩尔数固定时,Al₂O₃ 摩尔数的增大会使热膨胀系数减小。这是因为玻璃网络结构本身的强度对热膨胀系数

影响很大,正负离子之间的键力越大,结合越牢固,则强度越大,热膨胀系数越小。 SiO_2 网络形成体键力最强,直接形成玻璃的“骨架”,但由于碱金属氧化物(Na_2O)有断网作用,故釉中固定 SiO_2 时,适当增加 Al_2O_3 含量, Al_2O_3 作为中间体, Al^{3+} 以四配位形式存在,可以夺取非桥氧形成铝氧四面体进入硅氧网络中,把断网连接起来,使玻璃网络结构更紧密,从而降低热膨胀系数。同时若 Al_2O_3 含量一定, Si/Al 增加即是 SiO_2 含量增加,则使热膨胀系数增大。 B_2O_3 、 CaO 摩尔含量的增加热膨胀系数减小,这是因为加入一定量的 B_2O_3 和 CaO 后,取代了釉中部分 SiO_2 ,它们也都是熔剂成分,加速了石英、长石、高岭的熔融,从而降低了热膨胀系数。

由于组成玻璃网络的 SiO_2 、 B_2O_3 能显著提高釉面硬度,电场强度较大的碱土金属氧化物 CaO 能使断键积聚,起补网作用,也能使硬度等提高,所以,本课题得到的较好基釉显微硬度都比较高,克服了低温釉料硬度低、耐磨性差的致命弱点。烧成温度提高,釉面的熔融程度增加,坯釉中间界发育更好,所以釉面硬度提高。但从表上还可以看出,随着 B_2O_3 摩尔含量的增加,釉面显微硬度降低。这是因为 B_2O_3 用量较少时,硼离子主要以 $[\text{BO}_4]$ 四面体形态存在,但若 B_2O_3 用量较大,硼离子则以 $[\text{BO}_4]$ 四面体和 $[\text{BO}_3]$ 三角体同时存在,后者不是网络形成剂,而使玻璃网络结构变得疏松,使釉面硬度下降。

(3)本课题研制的基釉,采取了将碳酸钙与硼酸先熔制成熔块的办法。这样,使溶于水的硼酸和热分散的碳酸钙合成硼钙石。其理论化学反应式如下:



生成的硼钙石(CaB_2O_4)是斜方晶系矿物,密度大,有很高的折射率($N_m = 1.654$),它在 $1047 \sim 1080^\circ\text{C}$ 熔融。这样,所得基釉则有很高的光泽度。同时又避免了直接引入 CaCO_3 、 B_2O_3 量较多时带来的熔融温度范围窄、高温粘度大、易产生釉面缺陷或乳浊、无光等不足。

本研究按 $\text{Ca}:\text{B}=1:2$ 的关系称取原料,在 1200°C 熔融,保温0.5小时,得到透明熔体。熔制过程要注意升温速度不能太快,特别是在硼酸和碳酸钙分解温度附近一定要慢升温,否则得不到透明熔块。

得到透明熔块后,再加入石英、长石、高岭球磨制成基釉。这样,能很好地满足釉的悬浮性能等,也避免了将其它原料都制成熔块,降低了生产成本。

3.2 色釉的研制结果与分析

(1)选3号为基釉,烧成温度为 1100°C ,将各着色氧化物添加量不同时的呈色效果及釉面质量列于表4。

用2号、8号基釉时,呈色效果、发色均匀程度及釉面质量与上述情况大致相同。烧成温度为 1050°C 时, MnO_2 、 CuO 、 CoO 、 NiO 的呈色效果及釉面质量与 1100°C 时相同,但 Fe_2O_3 与 Cr_2O_3 的釉面质量比 1100°C 时稍差些。可知, Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 着色的色釉烧成温度为 1100°C , MnO_2 、 CuO 、 CoO 、 NiO 则 1050°C 即可。

(2)从表4可知,各着色金属氧化物的较好添加范围分别是: Fe_2O_3 为 $5 \sim 7\%$, MnO_2 为 $4 \sim 8\%$, Cr_2O_3 为 $2 \sim 4\%$, CuO 为 $2 \sim 4\%$, CoO 为 $0.5 \sim 1\%$, NiO 为 $1 \sim 3\%$ 。

(3)大量的实验结果表明,本课题研制的色釉呈色效果都不错,颜色鲜艳明快,比较纯正。釉面质量最大的特点是光泽度很高,大多数试片釉面透亮平整。这是因为本课题研制的基釉是钙—硼—硅釉,对金属氧化物的呈色效果非常好,加之基釉中没有引入对色剂呈色有影响的锌、镁等组分,所以釉色更加明快光亮纯正。

但由于色釉配制时,是手工将基釉和色剂研磨混合,着色金属氧化物硬度较大,颗粒较粗,难以混匀,再加之手工刷釉,故有些试片发色不均匀。这些可待生产实际中解决。

从表4也可以看到,有些色釉还存在釉面缺陷,如气泡、针孔等,特别是添加 Fe_2O_3 和 MnO_2 的色釉釉面质量较差。这是因为 Fe_2O_3 和 MnO_2 在高温时与基釉发生反应生成复杂的复合氧化物,多余的氧以气体的形式逸出釉面而产生气泡,将色剂推到气泡周围,致使发色不均匀。另外,本课题研制的基釉由于 B_2O_3 含量较高,高温粘度大,易使釉面出现针孔或气泡。虽采取了将碳酸钙和硼酸预先反应生成硼钙石的办法使问题得到基本解决,但有些基釉高温粘度仍偏大,还有待于进一步研究。

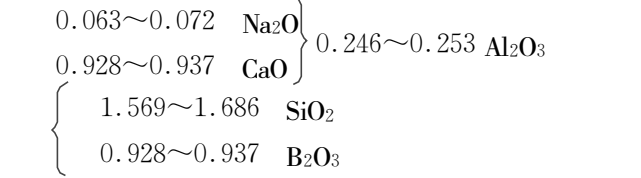
4 结 论

(1)本课题研制的低温透明熔块基釉,无铅、镉、

表 4 添加量不同时的呈色效果及釉面质量
Table 4 Effect for the different contents to the glaze color and surface

色剂	添加量(%)	呈色效果及釉面质量
Fe ₂ O ₃	3	浅黄色,发色不均匀,釉面有大气泡,光泽度较好
	5	黄茶色,发色较为均匀,釉面有气泡,光亮平整
	7	茶色,发色较均匀,釉面有少量针孔,平整光泽度好
	9	深茶色,釉面有针孔,光亮平整
	11	深茶色,针孔较多,釉面光泽度好
	13	深紫色泛红,釉面有析晶
MnO ₂	2	松鼠色,发色不均匀,釉面有小气泡
	4	松鼠色,发色较均匀,釉面光亮平整
	6	松鼠色,发色较均匀,釉面光亮平整
	8	松鼠色,发色较均匀,釉面光亮平整
	10	深松鼠色,发色不均匀,釉面光亮平整
	16	黑色,发色不均匀,釉面光亮平整
Cr ₂ O ₃	1	浅草绿色,发色均匀,釉面有针孔,光亮平整
	2	浅草绿色,发色均匀,釉面有细小针孔,光亮平整
	3	草绿色,发色均匀,釉面有细小针孔,光亮平整
	4	草绿色,发色均匀,釉面光亮平整
	7	深草绿色,发色均匀,釉面光亮平整
	10	深草绿色,发色均匀,釉面光亮平整
CuO	1	浅绿色,发色均匀,釉面有细小针孔,光亮平整
	2	浅绿色,发色均匀,釉面光亮平整
	4	绿色,发色均匀,釉面光亮平整
	6	深绿色,发色均匀,釉面光亮平整
	8	深绿带黑味,发色不太均匀,釉面光亮平整
CoO	0.5	浅蓝色,发色均匀,釉面光亮平整
	1	蓝色,发色均匀,釉面光亮平整
	2	深蓝色,发色均匀,釉面光亮平整
	3	深蓝色,发色不太均匀,釉面光亮平整
	4	深蓝带黑味,发色不太均匀,釉面光亮平整
NiO	1	浅褐黄色,发色均匀,釉面光亮平整
	2	褐黄色,发色均匀,釉面光亮平整
	3	褐黄色,发色均匀,釉面光亮平整
	4	深褐黄色,发色均匀,釉面光亮平整
	6	深褐黄色,发色均匀,釉面光亮平整
	8	深褐黄带黑味,发色均匀,釉面光亮平整

钡、铋等对人体有害的元素,没有引入对色剂呈色不利的锌、镁等组分,其釉式为:



(2) 所得基釉对单一着色金属氧化物 Fe₂O₃、MnO₂、Cr₂O₃、CuO、CoO、NiO 的呈色纯正,鲜艳明快,光泽度高。各着色金属氧化物的较好添加范围分别是:Fe₂O₃ 为 5~7%,MnO₂ 为 4~8%,Cr₂O₃ 为 2~4%,CuO 为 2~4%,CoO 为 0.5~1%,NiO 为 1~3%。

(3) 本课题研制的基釉熔融温度范围宽,为 730~900℃;釉面显微硬度较高,为 460~560kg/mm²;热膨胀系数较低,为 6.68~8.16×10⁻⁶/℃(20~600℃);成熟

温度为 1050~1100℃;适应精陶、炆器之间的坯体,可用于精陶、炆器炊餐具的装饰。

参 考 文 献

1 刘康时. 陶瓷工艺原理. 广州: 华南理工大学出版社, 1990

2 俞康泰. 陶瓷色料与装饰导论. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1999

3 陆佩文. 无机材料科学基础. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996

4 中科院地质矿产所. 透明矿物显微镜鉴定表. 北京: 地质出版社, 1977

5 Ernest M. Levin Phase Diagrams for Ceramists Vol I The American Ceramic Society, 1979

6 熊谷哉. 低火度无铅色釉的研究. 三重县窑业试验场(日文)