

文章编号:1000-2278(2005)01-0057-05

一次烧成釉面砖坯釉配方设计及坯釉性能的研究

徐 研 高雅春 李美霞

(河北理工大学轻工学院,唐山:063020)

摘 要

本研究参照经验配方,采用正交实验设计等实验方法,利用扫描电镜等现代分析手段,通过合理选择原料,在配方中调整 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 之间的摩尔比,确定了一次烧成釉面砖坯釉的最佳配方,在烧成中采用“阶梯式升温”与快、缓升温结合,对釉面质量起到了促进作用。通过对坯体配方差热曲线、胀缩曲线的测试及扫描电镜分析,坯釉膨胀系数匹配,坯釉适应性好,而且釉面质量稳定,气孔、釉泡少,釉面光泽度高。

关键词:釉面砖,一次烧成,坯釉配方,坯釉性能

中图分类号:TQ174.764 文献标识码:A

1 前 言

众所周知,在陶瓷配方中,坯釉料的合理配方是生产成功的基础,而坯釉所用原料是基础的基础,为了实现釉面砖一次烧成并同时提高釉面砖内在质量和釉面质量,首先应该改进坯釉料所用的原料。在坯体配方方面,我们引入了绢云母、瓷石类、透辉石、硅灰石类等适合低温快烧的原料,促进成瓷及烧结作用,防止制品出现开裂和产品的烧成变形,并调整配方中 Si_2O 、 Al_2O_3 的含量以及他们与 K_2O 、 Na_2O 之间的数量关系,确保釉面砖制品不产生烧结变形;在釉料配方方面,我们选择始熔温度高,熔融温度范围宽,高温粘度及表面张力适当,与坯体结合性良好的原料,同时使釉浆具有良好的附着性和悬浮性能。

2 坯釉配方试验

2.1 坯料配方试验

一次烧成釉面砖坯体配方的研制,就是在保证提高陶瓷釉面砖各项烧结性能的前提下,省略素烧工

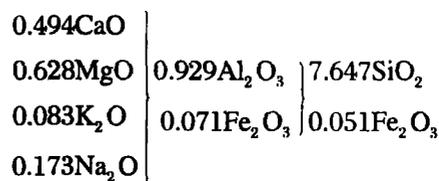
艺,实现产品的一次烧成。我们应寻找一些烧结温度低、烧后性能优异且工艺性能满足大生产要求的新的坯用原料来替代一些目前品位不稳定的原料,用一些本身不含或少含挥发分(如有机物、结晶水等),也不含发生热分解放出气体的物质,同时满足膨胀系数小且膨胀系数随温度升高呈平稳直线增加,这样就能保证坯体干燥收缩与烧成收缩小,这些原料在理论上就可实现产品的一次烧成工艺。通过各种单物料和多物料的小试及各种物料的工艺性能分析,我们最终确定唐山永圩土等七种结合粘土和透辉石等四种硬质粘土作为初选原料的范围。

2.1.1 坯体配方的确定

2.1.1.2 坯体配方的确定

依据性能较好的3号配方,运用遗传算法,又进行了大量梯度试验^[9],对其进行优化,最后确定坯料配方,其化学组成列于表7中。

与其对应的坯式为:



收稿日期:2004-09-11

作者简介:徐 研,女,硕士生

表1 结合粘土的各项物理性能
Table1 Physical performance of bonding clay

原料名称	可塑性指标(%)	可塑性指数	干燥强度(kg/cm ²)	干燥收缩(%)	烧成收缩(%)	烧后白度	烧结状况(1200℃)
山西木节	16.59	3.51	21.81	0.35	4.64	较白	没烧结
唐山木节	18.59	3.89	24.17	0.51	4.81	较白	没烧结
唐山永圩土	16.12	3.37	20.67	0.43	6.70	粉白	没烧结
法库土	16.01	3.21	2.21	0.37	3.15	粉色	半烧结
膨润土	20.45	3.93	28.22	0.98	3.34	黄白	烧结
唐山县土	14.92	3.11	19.76	0.71	5.14	白色	烧结

表2 结合粘土的化学组成(wt%)
Table2 The chemical composition of bonding clay(wt%)

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	灼减	合计
山西木节	44.91	36.31	0.93	0.86	2.01	0.45	1.41	1.21	11.89	99.98
唐山木节	50.87	26.00	0.96	0.91	1.31	0.70	0.93	0.88	17.45	100.01
永圩土	62.29	19.78	0.58	2.31	1.98	0.16	2.62	0.97	9.80	100.49
法库土	75.65	14.15	1.16	0.29	0.79	0.48	3.00	0.19	3.86	99.57
膨润土	72.50	12.08	1.46	0.00	0.66	3.72	3.80	1.20	4.66	100.08
唐县土	69.27	14.97	0.12	0.72	2.81	2.29	1.35	2.50	5.76	99.79

表3 硬质原料的化学组成(wt%)
Table3 The chemical composition of hard raw materials(wt%)

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	灼减	合计
瓷石	77.4	13.38	0.65	0.17	1.21	0.66	3.45	0.77	2.45	99.98
透辉石	52.92	1.03	0.39	2.71	24.73	16.03	0.33	0.28	1.68	100.10
滑石	58.92	0.41	0.03	0.00	3.36	30.12	0.08	0.15	6.93	100.01
D石	43.63	34.70	1.69	1.29	1.90	1.70	0.27	0.81	14.32	100.31

表4 试验坯料化学组成范围(wt%)
Table4 The chemical composition range of testing body (wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
65.0-70.0	12.0-15.0	< 1.8	3.8-5.3	3.3-4.3	1.0-2.0	0.6-1.5	< 0.8

2.2 釉料配方试验

根据生产实际经验和相关的资料显示,一次烧成釉面砖的面釉配方的大致范围如下:熔块 90~95%,粘土 5~10%。在面釉配方中,熔块占 90%以上,经分析对比我们选定了佛山大宇制釉公司生产的 43L 熔

块做为面釉的主体原料。

按照一次烧成釉面砖釉料配方的范围,选定熔块 95%,高岭土为 5%,配成釉料配方,并对这些配方和性能进行了计算和测定,以适合素坯的要求。

将以上各釉料配方加工后施于优化配方的青坯

表5 坯料的化学组成 (wt%)

Table5 The chemical composition of body(wt%)

配方	IL	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	合计
1号	5.25	69.10	13.76	1.13	0.41	3.78	3.57	2.00	1.01	100.01
2号	4.51	70.50	12.72	1.35	0.61	4.30	3.31	1.45	1.30	100.05
3号	5.89	65.00	15.30	1.72	0.75	4.50	4.10	1.37	1.12	99.75
4号	5.52	67.25	14.21	1.61	0.67	5.31	3.31	0.98	1.10	99.96
5号	5.11	68.25	14.27	1.42	0.58	4.52	4.21	1.21	0.73	100.30

表6 烧成后各试样的性能

Table6 Performance of samples fired

	吸水率 %	干燥收 缩率%	烧结收 缩率%	总收缩 率%	坯体强 度 MPa
1号	12.68	0.15	0.776	0.928	5.31
2号	14.52	0.20	0.756	0.953	6.12
3号	13.10	0.10	0.790	0.901	6.38
4号	13.75	0.10	1.091	1.210	5.55
5号	13.15	0.10	0.828	0.936	6.29

上,进行一次烧结试验。通过试验结果比较,我们选择了3号配方。这主要是由于3号釉料中K₂O、Na₂O

和B₂O₃的含量有所增加,K₂O和Na₂O特别是K₂O熔解石英的能力很强,造成釉料的高温粘度和表面张力下降^[9],高温流动性增加。釉液在高温时的铺展能力的增加使熔融釉液能均匀地填充坯体表面的低凹处并平整地覆盖坯体的表面,从而提高釉面的平整度和反射率,使釉面具有高的光泽度。加之一次烧成使坯釉结合更好,釉面质量又有所提高。

初试所得的面釉配方虽然在釉面质量方面有了进步,但距离我们的目标还有一定的差距,为此对釉料组成做了进一步的调整,添加了SrO来等当量替代PbO以提高釉面光泽,最终面釉配方见表9。

面釉性能测定如下:

表7 坯料配方的化学组成 (wt%)

Table7 The chemical composition of body

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	IL	合计
68.07	14.03	1.67	0.58	4.10	3.75	1.15	1.61	5.04	99.55

表8 釉料的化学组成 (wt%)

Table8 The chemical composition of glaze(wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	PbO	BaO	B ₂ O ₃	Total
1	57.43	5.94	-	-	9.90	2.99	2.96	1.98	4.90	4.97	1.99	5.95	100.01
2	57.69	4.81	-	-	7.69	3.85	2.85	3.85	4.69	4.00	0.96	5.77	100.16
3	55.45	7.92	-	-	6.94	4.95	2.99	2.95	4.93	4.99	1.98	4.92	100.02
4	51.92	6.73	-	-	7.69	5.77	2.88	3.85	5.69	4.92	1.96	6.69	100.1

表9 面釉的化学组成 (wt%)

Table9 The chemical composition of glaze(wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	SrO	BaO	B ₂ O ₃	Total
56.8	7.23	0.04	0.01	7.11	3.24	3.11	4.27	8.56	2.61	1.12	5.90	100

表 10 面釉的膨胀系数
Table10 The swell factor of glaze

温度范围 /℃	室温 ~ 200℃	室温 ~ 300℃	室温 ~ 400℃	室温 ~ 500℃
/℃	5.32×10^{-6}	5.73×10^{-6}	5.95×10^{-6}	6.21×10^{-6}

始熔点:1070℃

熔融温度范围:1110℃ ~ 1150℃

光泽度:93 度

膨胀系数(见表 10)

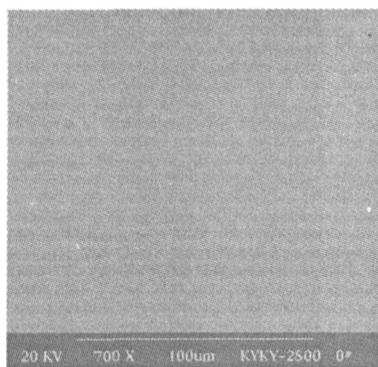
3 烧成制度测定及性能分析

3.1 不同烧成制度比较

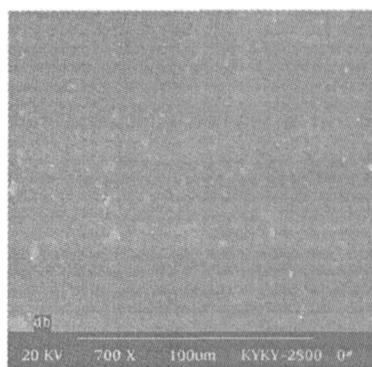
合理的烧成工艺控制是形成良好釉面的关键。根据最终选定的坯釉配方进行烧成制度试验,一次烧成釉面砖(透明釉)的难度是比较大的,因为釉的始熔温度比较低,产品很难充分氧化,容易黑心从而造成大

量针孔。为此,我们做了四组烧成试验,不同烧成制度见表 11,烧成结果见表 12。

试验证明,合理的升温、保温、降温制度是形成良好釉面的关键因素。350℃以前是预热低温阶段,升温速度对釉面质量的影响不大,可以采用较快的升温速度,本试验以 80℃/min 的速度完成此阶段升温;350℃ ~ 750℃是氧化分解阶段,此时坯体排出结晶水、碳和有机物氧化,碳酸盐、硫酸盐分解,石英发生晶型转变等,一方面需要大量的热,另一方面要适当放慢升温速度,此阶段升温速度控制在 55 ~ 60℃/min;750℃ ~ 950℃阶段应尽量加长烧成时间,此阶段采用了较慢升温(制度 A、B)和较快升温(制度 C、D)两种方案,同时,在 950℃又分别采用了保温(制度 A、C)和不保温(制度 B、D)两种方式;950℃ ~ 1120℃为坯体烧结、釉层玻化阶段,坯体液相量增多,气孔被填充,发生急速收缩,升温应均匀平缓,因此,四种制度最后都以 30℃/min 的升温速度到最高烧成温度,到达 1120℃后,又分别采用了保温(制度 A、C)和不



(a)两次保温



(b)未保温

图 1 釉面外形的 SEM 照片(1120℃)

Fig.1 SEM photograph of glaze surface(1120℃)

表 11 各种烧成制度
Table11 Various firing rules

制度	室温 ~ 350℃	350℃ ~ 750℃	50℃ ~ 950℃	950℃	950℃ ~ 1120℃	1120℃	1120℃ ~ 800℃	800℃ ~ 室温
A	80℃/min	55~60℃/min	≤25℃/min	保温 2 min	30℃/min	保温 3min	急冷	缓冷
B	80℃/min	55~60℃/min	≤25℃/min	不保温	30℃/min	不保温	急冷	缓冷
	80℃/min	55~60℃/min	≥40℃/min	保温 2 min	30℃/min	保温 3min	急冷	缓冷
	80℃/min	55~60℃/min	≥40℃/min	不保温	30℃/min	不保温	急冷	缓冷

表 12 不同制度烧成结果

Table 12 The firing results of different rules

制度	釉面情况
A	釉面光泽如镜、平滑,无小针孔、釉泡出现,美观
B	釉面光泽、平滑,有针孔、釉泡出现
C	釉面光泽、平滑,略有少许小针孔,釉泡出现
D	釉面光泽差、欠平滑,有明显针孔,釉泡出现

保温(制度 B、D)两种方式;1120℃~800℃由于坯体液相还处于液体状态,可进行急冷,800℃以下由于液相开始凝固,石英晶型转化,应缓冷。从四种烧成制度的结果比较可以看出,在烧成关键阶段 750℃~950℃内,无论是快速升温还是慢速升温,在 950℃和 1120℃未保温者,均未获得满意的效果;而在 750℃~950℃慢速升温($\leq 25^\circ\text{C}/\text{min}$),在 950℃和 1120℃又保温者,釉面效果好。

3.2 釉面性能分析

我们分别选取按烧成制度 A、D 进行的两个烧样测试,其釉面外形的扫描电镜照片(烧成制度 A、D)见图 1。由照片可见,保温后的(烧成制度 A)釉面效果好,釉面光泽如镜、平滑,略有少许小针孔出现,未保温的(烧成制度 D)釉面效果差,釉面光泽度低、欠平滑,有明显针孔、釉泡出现。这说明烧成过程中,在 750℃~950℃的釉料氧化分解阶段,采用平缓升温并在 950℃保温的方式,坯料中的气体排出充分、完全,到 950℃后釉面开始熔化时,气体已基本排出,继续升温并在 1120℃保温,可使釉充分熔融,形成光滑、平整的釉面,故釉面质量好而且稳定;而在 750℃~950℃的釉料氧化分解阶段,若升温速度过快,坯料中的气体不能充分排出,到 950℃釉面开始熔化时还在排出气体,故釉面留下针孔和釉泡,继续升温至 1120℃不保温,釉不能够充分熔融,故釉面质量差。

显然,烧成制度 A、C 比较理想, A 制度温度控制曲线如图 2 所示。

4 结论

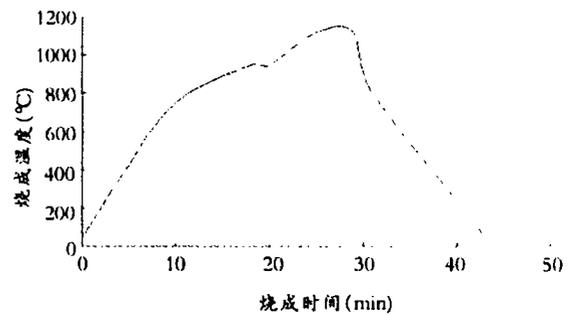


图 2 烧成曲线

Fig. 2 The firing curve

(1)所选原料合理,特别是低质原料永圩土和透辉石的使用可行,能够满足釉面砖一次烧成性能和质量的要求。

(2)坯料配方的摩尔组成按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为(7~9):1, $\text{SiO}_2(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})$ 为(5~6):1, $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$ (摩尔比)为(4~6):1;釉料配方中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为(12~14):1, $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}+\text{RO}$ (摩尔比)为(2~3):1, $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$ 为(2~4):1,坯釉配方范围合理,坯釉两者的膨胀系数相匹配,坯釉性能好。

(3)合理的烧成制度应该是“阶梯式升温”与快、缓降温结合,在升温过程中进行两次保温,第一次在 950℃适当保温,有利于气体排出完全,避免出现针孔等缺陷,第二次在 1120℃适当保温,有利于釉充分熔融,形成质量稳定的釉面。

参考文献

- 1 陶瓷墙地砖生产编写组. 陶瓷墙地砖生产. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983: 2-4
- 2 黄励知主编. 普通陶瓷. 广州: 华南理工大学出版社, 1992, 248
- 3 Woodfine, J. M. Raw materials for the fast fire manufacture of building ceramic. CFI Ceramic Forum Int 1997, 74(11-12): 675-677
- 4 江显异, 赵英, 陈增森. 釉面砖工艺技术的发展方向 - 低温快速一次生产工艺技术. 佛山陶瓷, 1997(1): 6-8
- 5 颜汉军. 陶瓷低温烧成和快速烧成工艺途径综述. 陶瓷工程, 2001(6): 47-49

(下转第 70 页)

- 7315
- 43 Mahler W. Inorg Chem, 1988, 27: 435
- 44 Bordayo C, Davis S V, Moore R B. Chem Mater, 1995, 7: 192
- 45 Shao P L, Mauritz K A, Moore R B. Chem Mater, 1995, 7L 192
- 46 Mauritz K A, Stefanithis I D, Davis S V, et al. J Appl Poly Sci, 1995, 367: 417
- 47 Krishnan M, White J R, Fox M A et al. J Am Chem Soc, 1983, 105: 7002
- 48 Mau A W A, Huang C B, Kakuta Net al. J Am Chem Soc, 1984, 106: 6537
- 49 Watkins J J, McCarthy T J. Polym Mater Sci Eng, 1995, 73: 158
- 50 Wang Y, Herron N. Chem Phys Lett, 1992, 200: 71
- 51 Zhao X K, Xu S, Fendler J H. J Phys Chem, 1990, 94: 2573
- 52 Gao M Y, Peng X G, Shem J C. Thin Solid Films, 1994, 248: 106
- 53 Zhao X K, Fendler J H. J Phys Chem, 1990, 94:3384
- 54 Fendler J H, Chem Rev, 1987, 87: 877
- 55 蒋殿录, 翁永良, 童汝亭等. 物理化学学报, 1999, (1):69
- 56 邓建国. 材料导报, 2000, 14(3):56~57, 73
- 57 Niwa O. J. Chem Commun, 1984: 817
- 58 白宗武, 冯威, 金日光等. 高分子通报, 1997, (1):37
- 59 Charles R Martin. Chem Mater, 1996, 8: 1739

PREPARATION TECHNOLOGY AND RESEARCH DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE

Zhu Qiyong

(Huainan Teachers College, 232001)

Abstract

The current preparation technology and research development of nanocomposite are introduced, and the development prospect of this technology has been forecasted.

Keywords: nanocomposite, preparation, development

Received date: Sep. 21, 2004

About the author: Zhu Qiyong, male, Lecturer

(上接第 61 页)

FORMULA DESIGN FOR BODY AND GLAZE OF ONCE FAST-FIRED GLAZED TILE AND THEIR PROPERTIES

Xu Yan Gao Yachun Li Meixia

(School of Light Industry, Hebei University of Science & Technology, Tangshan: 063020)

Abstract

In this research, optimum formulas for the body and glaze of once fast-fired glazed tile was obtained by making reference to their empirical recipes, conducting orthogonal experiments, using analytic instruments like SEM, rationalizing the choice of raw materials and adjusting the mol ratios of Al_2O_3 , K_2O and Na_2O . The glazing quality was greatly improved after the firing process adopted a "intensifying ladder" effectively combining slow fire and fast fire. The survey of DTA, ECA and SEM for the glazed tile's body and glaze revealed desired consistency in their thermal expansion coefficients, good mutual adaptability, well-controlled glazing quality with high glossiness and little blistering.

Keywords: glazed tile, once fire, formula of glaze and body, property of glaze and body

Received date: Sep. 11, 2004

About the author: Xu Yan, female, Master