

文章编号 :1000-2278(2013)04-0492-05

## 浅谈日用瓷热稳定性检测标准方法及性能改进

刘华兰<sup>1</sup> 戴武斌<sup>2</sup> 陈再辉<sup>3</sup> 戴建平<sup>3</sup> 陈国清<sup>1</sup> 曾令可<sup>2</sup>

(1. 湖南出入境检验检疫局醴陵办事处, 湖南 醴陵 412200 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640 3. 湖南出入境检验检疫局, 湖南 长沙 410004)

## 摘 要

详细论述了日用瓷热稳定性性能的理论基础、检测标准方法, 并从陶瓷工艺学知识出发提出了改进的方法和原因。

关键词 热稳定性; 日用瓷; 检测标准; 理论原理

中图分类号 :TQ 174.1+2 文献标志码 :A

## 0 引言

日用陶瓷行业是我国最古老的行业之一, 最早可以追溯到 8000 年前。远在唐、宋时期, 制备陶瓷技术已经相对比较成熟了, 并且形成了一定的生产规模。其中, 宋代的五大名窑(钧、汝、官、哥、定)产品更是闻名于世, 陶瓷器件作为商品开始批量销售到海外<sup>[1-3]</sup>。目前, 日用陶瓷仍然是主要的轻工业出口产品。以深圳地区为例, 能出口日用陶瓷制品到欧盟的陶瓷企业共有 14 家, 产值大约 2000 万美元(2012 年)。虽然这类商品的出口额历年呈上升趋势, 但目前已然是寒意逼人<sup>[4,5]</sup>。在整体国际市场上, 中国陶瓷企业出口的产品多于低端市场, 而且缺乏国际知名品牌。究其原因因为国内陶瓷制品釉面不够光滑、整体做工粗糙等, 这主要归因于致使国内陶瓷制品侧重于产品的白度<sup>[6]</sup>。基于此, 即使优良的瓷质, 在提高白度的基础上也会致使陶瓷制品的变形大、釉面不光洁, 并且热稳定性会显著降低。当今国际市场对白度的要求并不高, 相反, 机械强度、釉面硬度和耐热急变性能才是陶瓷制品优劣的检测标准<sup>[7]</sup>。

陶瓷制品多是由硅铝酸盐原料组成的不均匀材料(多相), 它的机械强度(力学性能)多取决于其烧成

之后的微观结构, 包括制品包含的气孔率大小、晶种性质、数量大小、颗粒取向及其分布情况等。釉面硬度主要与瓷质原料与釉料、瘠性原料细度, 制品的烧成工艺及瓷器玻璃质的因素有关。耐热急变性能(抗热震性)是日用陶瓷制品重要的安全使用性能指标, 它直接影响陶瓷制品的使用寿命<sup>[8]</sup>。随着餐饮业及家庭生活需求的发展, 为了适应自动化洗涤和高温快速消毒并且能重复多次使用的要求, 提高日用陶瓷制品的热稳定性显得非常必要<sup>[9]</sup>。本文主要对日用瓷制品热稳定性的检测标准(理论)及现状和改进提出一些作者的看法, 以期能够达到“抛砖引玉”的效果。

## 1 日用瓷热稳定性检测由来和早期演变历史

1979 年, 国家对细瓷制品进行了评比并颁发了金银质奖, 并于此后一年对获奖作品进行了质量复查, 而日用瓷热稳定性性能的检测就始于这一次的复查<sup>[10]</sup>。据此, 湖南省率先于 1981 年对辖区内五个轻工产品监督站制定并实施了“轻工产品质量监督测试中心站管理试行条例”。1982 年, 得益于新设计的 SQ 005 型号的陶瓷热稳定性测定仪的出现, 日用陶瓷制品的热稳定性测定方法于同一年定为国家标准。根据

收稿日期 2013-08-13

基金项目 国家质检总局项目(编号 2013IK106)

通讯联系人 戴武斌, E-mail:wubin.dai@foxmail.com

条例中第十三条 湖南省陶瓷工业质量监督测试中心发出了送样通知和计划。这样,最早在湖南就有十多家陶瓷企业制品列入了定期检测热稳定性的范围,从此热稳定性的测试步入了正规化并推广到了全国。

热稳定性所使用的仪器和具体步骤方法经历了不断完善的过程检测中。在上世纪六十年代,检测过程是将制品在电热恒温箱中保温到所需温度之后用铁钳将试样浸泡到自然环境中的水中,之后目测试样的釉面情况并得到检测结果<sup>[10]</sup>。到了上世纪七十年代,检测步骤中开始规定了一些具体的操作参数,而所使用的仪器称为“立式测定器”。具体的方法是将样品放入预先加热的电炉中并使样品在达到需要温度的前提下再保温30min,之后快速取出并投入水中浸泡10min,之后取出目测得出结果,24h后需重复一次。而其中的水温规定为20℃(误差上下2℃),实际上也是没有控制,而且取样送入水中的过程也是有快有慢,对最后的结果都会产生影响<sup>[10]</sup>。之后的八十年代采用了新型的陶瓷热稳定性测定仪(SQ 005型号),其特点是高度自动化控制水温和炉温并且保温和浸泡时间上也可以实现自动报警,在炉膛有效空间中的温度误差也可以控制在5℃以内。这一检测过程中还规定了样品从炉膛中到水槽中的时间为2~3s,并且检测过程中要添加墨水或其他显色液体来增加目测的准确度,这比之前的方法又有了进步并且操作性和可比性更强<sup>[10]</sup>。到现在,热稳定性的检测标准都是在八十年代所制定的国标的基础上通过细小的改变而得到的,现在所使用的最新的国标是GB/T 3298-200<sup>[11]</sup>。

## 2 日用陶瓷热稳定性的理论基础

陶瓷的热稳定性的定义是指陶瓷产品抵抗外界温度急剧变化时不出现裂纹或不破损的能力<sup>[12]</sup>。陶瓷制品基于其特性(一般是由共价键结合组成,由于共价键强度高、能量大,要断键是很难的,所以陶瓷内部能形成稳定的晶格结构,位错的滑移、弹性形变和塑性形变很难发生)是一种脆性材料,一般情况下热稳定性较差。在热冲击下,陶瓷制品的损坏一般分为两种情况:(1)热震断裂,即陶瓷制品在瞬间发生断裂或开裂;(2)热震损伤,即陶瓷制品反复在热冲击下导致材料表面出现开裂或剥落最终使得制品破裂而变

坏<sup>[13]</sup>。而本文中重点讨论日用瓷的热稳定性能,即抗热震断裂性,指的是日用瓷瞬间抵抗热冲击的能力。当日用瓷周围的温度产生急速的变化时,由于导热速率的关系会使得内外受热不均匀,其内部结构中的晶相和玻璃相由于热膨胀系数的不同会发生不同程度的体积膨胀,导致制品内部产生内应力,当内应力超过抗张力度时,制品破裂。因此,日用瓷的抗热震性主要和以下这些因素有关:(1)抗张强度 $R$ ;(2)热膨胀系数 $\alpha$ ;(3)弹性模量 $E$ ;(4)导热系数 $\lambda/(c \cdot d)$ <sup>[14]</sup>。其中, $R$ 越大越能阻挡热冲击所带来的热应力。对于陶瓷类制品而言, $R$ 的值一般较小,所以提高制品的 $R$ 值能显著提高日用瓷的热稳定性;相反, $\alpha$ 越大表明日用瓷制品在热冲击下膨胀越大,所以 $\alpha$ 的值应尽量小。 $E$ 可以简单的认定为使物质伸长所需要的力, $E$ 小表明物质的弹性大,即用很小的力就可以使物质变形。所以,当外界温度激烈变化时, $E$ 越小,材料可以通过适当塑性变形来抵消热应力带来的内应力。而对于导热系数而言,当温度激烈变化时, $\lambda$ 系数越大(热量传递更快)表明材料各部分越能趋于均匀的应力而热稳定性越好。事实上,热稳定系数 $K$ 的就是上述几个因素的组合(见 Winkelmann-Schott 公式(1))<sup>[9,13-14]</sup>:

$$K = \frac{R}{\alpha E} \sqrt{\frac{\lambda}{cd}} \quad (1)$$

当温度激烈变化时,材料的表面温度等于环境温度,而材料整体温度还处于初始温度时,材料所承受的最大温差(多于理想状态下的无限平板)可以定义为 $\Delta T_{max}$ 并表示为:

$$\Delta T_{max} = \frac{\sigma(1-\mu)}{\alpha E} \quad (2)$$

其中 $\sigma$ 为抗张强度极限, $\mu$ 为泊松比。对于日用瓷南昌方, $\lambda$ 可以控制生产制品的原料和生产工艺系数,实际操作中通常采用低日用瓷制品的热膨胀系数(或提高坯釉之间的适应性等)和提高坯(釉)体强度提高热稳定性。

## 3 日用瓷热稳定性差及其原因

### 3.1 烧成温度和保温时间的降低

燃料价格的上涨迫使企业从成本的角度出发来

降低烧成温度。1988年前,以日用瓷出口企业一般制品烧成温度都高于 $1380^{\circ}\text{C}$ ,而目前陶瓷厂生产的产品一般都在 $1280^{\circ}\text{C}\sim 1320^{\circ}\text{C}$ 之间<sup>[15-16]</sup>。烧成温度的降低会显著影响日用瓷制品的热稳定性。(1)烧成范围的变窄会使坯泥烧结不成熟,产生的生烧和过火状况直接导致制品的热稳定性降低。(2)加入大量的添加剂(助熔剂)对制品的热稳定性不利。虽然可以通过添加如石灰石、白云石降低烧结温度和降低保温时间,但是当加入的量超过一定程度后会导致制品发黄、发黑。保温时间不够也导致制品受热不均匀,使得制品坯釉结合不成熟,特别是坯釉中间层的发育不完全,导致热稳定性降低<sup>[17]</sup>。

### 3.2 釉中含有未预处理的石英

石英是釉料中最常使用的原料,在常压下有七个变体(modification)和一个非晶型变体,即 $\beta$ -石英, $\alpha$ -石英, $\gamma$ -鳞石英(tridymite), $\beta$ -鳞石英, $\alpha$ -鳞石英, $\beta$ -方石英(cristobalite), $\alpha$ -方石英和石英玻璃。而这些变体间的转变又可以分成两类:(1)重建型转变,发生在石英、鳞石英、方石英之间,并且所需活化能大和具有较大的体积变化;(2)位移型转变,发生在上述变体的亚种 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 型的转变。故而,石英在 $573^{\circ}\text{C}$ 和 $870^{\circ}\text{C}$ 的具有两个较大的晶型转变变化并导致体积的极大变化,膨胀率很高<sup>[18]</sup>。一般情况下,预烧石英原料可以很好的预防其晶型变化带来的危害。但是,目前大部分厂家为了节省成本省略了这一极重要的工序,这直接导致制品的热稳定降低。

### 3.3 原料处理工艺的不合理

原料处理中重要的一环为球磨,当研磨材质选择不当也会导致热稳定性降低。主要体现在:(1)当研磨材质易磨损时,将引入大量的 $\text{SiO}_2$ 至坯体中,从而影响制品的热稳定性;(2)磨球效率低会使坯浆或釉浆过粗,亦对热稳定性不利。同时,如果球磨时间延长,会使得易粉碎的长石、高岭土类原料颗粒度过细,而硬度大的石英类原料颗粒变化不大,这样混合的原料的对制品的热稳定性也会造成影响。其次,陈腐和练泥的不充分也会直接影响制品的热稳定性。随着现在陶瓷企业规模的扩大、产量增加,用坯泥较多,导致批量生产过程中陈腐和真空练泥达不到要求,这样造成坯体内、外部水份不均,一半成品都容易开裂,这样烧成的制品肯定热稳定性差<sup>[19]</sup>。

### 3.4 坯釉适应性不合理(坯 < 釉)

通常要求釉的膨胀系数小于坯的膨胀系数,这样釉层就会处于压应力的状态下,制品具有较高的力学性能。反之,力学性能就差。其实,坯釉之间的关系还会影响到制品的热稳定性。当环境的温度激烈上升之后回到常温,这时制品表面温度低于内部温度,内层坯体就会对表面釉层的收缩产生反作用,使釉层受到张应力。如果坯体的热膨胀系数小于釉层的热膨胀系数,釉料从高温烧成到常温的过程中将处于张应力状态,之后这个张应力并同热稳定性测试中的热应力所导致的张应力叠加,将会加剧釉面开裂导致制品热稳定性降低<sup>[20]</sup>。

## 4 浅谈提高日用瓷热稳定性途径

由于日用瓷制品采用石英、长石和高岭土等硅酸盐原材料通过一定的工艺制作而成,所以制定合理的配方、原料处理工艺与烧成工艺是获得良好热稳定性制品的前提。其中,烧成制度相对比较重要,除了要采用高温烧成和确保一定的保温时间外,还必须要有好的冷却制度,尤其在 $600^{\circ}\text{C}$ 以下,必须缓慢冷却以防釉面开裂。球磨工艺中的球磨介质最好采用较圆、硬度大的天然球石,且直径不应过大,料/球/水的比例也应根据实际情况采用工程实验法(如正交实验法)寻求最佳的比例。陈腐练泥过程一般不能少,但在特殊情况下,可以减去陈腐过程,但必须要求多增加一次真空练泥,使得泥料水份尽量均一分布,提高可塑性。如经过陈腐工艺,最好用湿布封好合理堆放并保持一定的湿度,这样可以显著提高制品的热稳定性。对于釉料来说,釉料研磨粒度越细越有利于熔融完全,提高釉层光滑平整度。釉料各组分的均匀混合有利于石英晶型转变并可以防止变形裂变。一般情况下釉层的厚度除了对坯釉适应性有影响外,更对热稳定性起作用。应尽量控制釉浆浓度在36~45波美度而釉层厚度为 $0.2\sim 0.4\text{mm}$ 左右为宜<sup>[17]</sup>。坯釉适应性的控制也很重要,一般要求做到坯 > 釉为好,同时,坯釉中间层需结合良好,并且坯釉中间层会使得釉处于压应力状态。但是,坯釉膨胀系数亦不能相差太大,否则相界面处容易出现微裂纹<sup>[13]</sup>。

## 5 热稳定性具体检测步骤(GB/T 3298-2009)及检测结果

作者长期从事日用瓷产品的理化检测工作,根据GB/T3298-2009标准,经常检测出不合格的送检日用瓷制品导致总体上产品质量的降低。在实际检测操作步骤上,中国和欧美国家有明显的不同<sup>[21]</sup>。中国热稳定性测试方法采用热震法测定制品的抗裂性能,即样品在规定的温度下受热并保温一定时间后,急速投入20℃水中冷却,观察样品是否出现裂纹或破损。其具体的步骤和要求如下<sup>[10]</sup>:(1)样品表面涂上合适的染色溶液,待干净后抹净染色溶液,观察样品是否有裂纹或破损等缺陷,只有无缺陷的样品才能进入检测环节,一般取5件做平行观察;(2)关于流动水槽,要求控制其水温为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,其水量与样品重量之比不小于10:1,当制品投入水槽后,水温增加不能超过4℃,水面应高出样品20mm以上;(3)开启加热炉,升到规定的温度再将样品放入加热炉,待温度回升到测定温度后,保持一段时间之后将样品投入到水槽中(15s之内)并保存一定时间;(4)将样品从水中取出并擦干,表面涂上合适的染色液,待稍干后抹检查样品是否开裂。中国标准要求烤箱温度为140℃(骨灰瓷)、160℃(釉下、釉中彩瓷等)、180℃(细瓷等)、400℃(耐热瓷)。从以上我国检测标准可以知道这种方法采用的是定温冷热循环,即从某一规定的高温直接降低到规定的低温的方式,这种方法尽管能通过检测判定该种材质的产品是否合格,但不能给出这种材质的产品达到的具体抗热震性程度并且也无法判定不同工厂生产的同一材质的产品抗热震性的好坏。相比较,欧洲和美国标准都是采用阶梯温差法,能判定这种材质的产品达到的具体的抗热震性程度,这样消费者更清楚了解产品抗热性能。

从最近几年日用瓷抗热震性检测数据来看,按GB/T3532-2009标准要求判定,日用瓷细瓷热稳定性不合格率达20%,日用瓷炻瓷类热稳定性不合格率达60%。究其原因,还是由于制品的坯釉化学组成导致的坯釉适应性不合适及其制备工艺过程中的不合理造成的。关于坯釉化学组份,化学组成中所含的 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量对坯釉膨胀系数有很大的关系, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对釉的弹性作用影响很大而适量的 $\text{SiO}_2$ 对坯釉适应性是

好的,若 $\text{SiO}_2$ 过量,由于产生大量方石英,热稳定性下降。同时,组份中添加的助熔剂如 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 等也会对热稳定性产生很大的影响,引入过量 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 会导致热稳定性下降<sup>[17]</sup>。关于制备工艺过程,球磨、陈腐、练泥和烧成制度等流程中任何一个环节参数设置不对都会对热稳定性能造成很大的影响从而导致性能降低。

## 6 小结

陶瓷制品基于其特性是一种脆性材料导致其热稳定性一般比较差。在机理上,日用瓷的抗热震性主要和以下这些因素有关系:(1)抗张强度 $R$ ;(2)热膨胀系数 $\alpha$ ;(3)弹性模量 $E$ ;(4)导热系数 $\lambda$ ( $/\text{C}\cdot\text{d}$ )。对制备工艺和原材料而言,日用瓷中坯釉的化学组成和制备工艺流程对提高其热稳定性能起决定性的作用,研发具有合理配方新瓷种类及采用相应生产工艺提高日用瓷强度和坯釉适应性等是提高其热稳定性最主要途径。

### 参考文献

- 1 刘 垚,周健儿,吴大选.中国日用陶瓷工业现状及可持续发展战略.庆祝中国硅酸盐学会成立六十周年专辑,2005
- 2 刘 垚,周健儿,吴大选.中国日用陶瓷工业现状及可持续发展战略.中国硅酸盐学会陶瓷分会日用陶瓷专业委员会.2006学术年会论文集,2006
- 3 朱振峰.中国陶瓷工业的现状与发展.中国硅酸盐学会陶瓷分会2003年学术年会论文集,2003
- 4 黄成辉,余敏强,颜廷懿.中国国门时报,2013-03-20
- 5 韩永奇.2013年中国陶瓷发展趋势之我见.山东陶瓷,2013(36):39~42
- 6 行怀勇.我国陶瓷产品出口问题与对策.合作经济与科技,2008(344):30~31
- 7 陆妙琴.当前形势下中国陶瓷出口业的发展对策.北京交通大学,2008
- 8 叶建东,饶平根,陈楷.陶瓷材料超塑性的研究进展与应用前景.材料导报,1998(05):33~36
- 9 赵灵芝.提高日用陶瓷热稳定性的探.陶瓷研究,1996(11):35~37
- 10 李日铭,罗正顺.日用瓷标准中热稳定性小议.陶瓷研究,1987

- (03): 6~8
- 11 刘杰,刘一军,赵勇等.抛光废渣轻质陶瓷砖热稳定性的研究.佛山陶瓷,2013(23): 30~33
- 12 徐钿.用热稳定性测定仪测试陶瓷的抗龟裂性.建材技术与运用,2003(03): 35~36
- 13 张友川.对日用陶瓷热稳定性的探讨.中国陶瓷,1989(02):51~57
- 14 贾贞.论建筑卫生陶瓷热稳定性的检测方法.陶瓷工程,1995(29): 38~39
- 15 曾令可等.辊道窑的传热及影响热耗因素的分析.佛山陶瓷,1998(4): 4~8
- 16 李萍,曾令可,吴细桂等.建筑陶瓷生产过程的节能技术.中国陶瓷工业,2013(20): 39~43
- 17 吴学俊.日用瓷热稳定性现状与改进.陶瓷工程,1995(02): 36~37
- 18 王永刚,王永强,徐刚等.熔融石英陶瓷的研究及应用进展.材料导报,2009(23): 44~47
- 19 赵秀娟,曹春娥,卢希龙等.景德镇与潮州中温日用瓷坯热稳定性的研究.硅酸盐通报,2012(31): 1111~1116
- 20 杜毅,田修营,官明英.釉料组成对骨质瓷热稳定性的影响.中国陶瓷,2010(46): 58-60,69
- 21 高凌霄,李非柳.国外日用瓷产品质量分析和评价.中国陶瓷工业,1997(03): 12~19

## Thermal Stability Testing and Improvement Methods for Household Porcelain Products

LIU Hualan<sup>1</sup> DAI Wubin<sup>2</sup> CHEN Zaihui<sup>3</sup> DAI Jianping<sup>3</sup> CHEN Guoqing<sup>1</sup> ZENG Lingke<sup>2</sup>

(1. Liling Agency of Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Liling, Hunan 412200; 2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangzhou 510640; 3. Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha, Hunan 410004)

### Abstract

This paper discussed the theoretical basis and testing approach of thermal stability in detail, and proposed the improvement methods and reasons from the perspective of the mechanism.

**Key words** thermal stability; household porcelain products; testing standard; theoretical principle

Received on Aug.13,2013

DAI Wubin, E-mail: wubin.dai@foxmail.com