

红色包裹型陶瓷色料的研究进展

朱振峰, 豆立娜, 刘辉, 邓璐, 戚学慧
(陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西西安710021)

摘要:近年来包裹色料由于其优异的高温热稳定性和化学稳定性等性能而得到广泛的研究。文章简要综述了红色包裹色料的研究进展, 包括包裹色料的类型、包裹机理以及制备方法。最后提出了包裹色料今后的研究和应用方向。

关键词:包裹色料; 制备方法; 进展

中图分类号: TQ174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2015)03-0233-04

Research Developments of Red Inclusion Ceramic Pigments

ZHU Zhenfeng, DOU Lina, LIU Hui, DENG Lu, QI Xuehui

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Extensive researches in recent years have been done on inclusion pigments because of their excellent thermal and chemical stability at high temperatures. The research status of red inclusion pigments is summarized in this paper, including their classification, mechanism and preparation methods. Their future research and application prospects are also proposed.

Key words: inclusion pigment; preparation methods; progress

0 引言

陶瓷色料归属于无机色料这个大类, 以其高温时在釉体和坯体中独特的呈色稳定性而广受关注。许多无机色料具有很好的色泽和呈色能力, 但是一般每种色料都有极限使用温度, 当超过这个温度时色料的晶体结构处于不稳定状态, 易被熔融或与其他物质发生反应, 从而使色泽或呈色性能大大改变, 因此在很大程度上限制了这些色料的使用范围^[1-2]。在此基础上包裹技术应运而生, 包裹技术是将使用温度较低的色料包裹在耐高温的晶体中从而使色料在高温时能稳定存在达到高温着色的目的^[3], 在基本不影响陶瓷色料呈色性能的前提下, 可制备出颜色鲜艳同时高温稳定性好的包裹型陶瓷色料, 从而极大地丰富高温色料的品种。

包裹色料中用于色料的包覆剂应具备以下条件: (1)呈色性。由于色料外围包着一层玻璃体或晶体, 色料的呈色在一定程度上受包覆剂的成份、折射率及含量的影响。因此要求包覆剂是透明或无色的。常见的用于包裹色料的包覆剂有硅酸锆晶体

和二氧化硅晶体等。(2)高温稳定性。包覆剂本身应是高温稳定的, 从而能在高温下对色料起到良好的保护作用, 使其在坯或釉中呈色稳定。(3)化学稳定性。包覆剂应具备良好的化学稳定性, 从而能在高温下很好地防止色剂被化学腐蚀^[4]。

1 常见包裹色料类型

包裹色料主要是采用包裹的方法将呈色性能良好的陶瓷色料和高温稳定性好且透明的包覆剂相结合, 在陶瓷色料微粒表面覆盖一层耐高温耐腐蚀且透明的晶体。按包裹相的不同主要将包裹色料分为锆基色料和硅系色料^[4]。

1.1 锆基包裹型色料

锆基色料也称锆英石型色料, 其性能优异, 在建筑卫生陶瓷方面应用广泛。锆基色料的研究、开发和应用几乎席卷了除黑色以外的所有颜色种类^[5], 其影响之大是其它传统色料所远远不及的。锆基色料主要利用 $ZrSiO_4$ 作为包裹体, 对色剂进行包裹, 从而使色料具有高温稳定性和化学稳定性。

收稿日期: 2014-11-15。

修订日期: 2015-01-07。

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 51272147)。

通信联系人: 朱振峰(1963-), 男, 教授、博士。

Received date: 2014-11-15.

Revised date: 2015-01-07.

Correspondent author: ZHU Zhenfeng(1963-), male, Doc., Professor.

E-mail: zhuzf@sust.edu.cn

把色剂优异的呈色性能和 ZrSiO_4 良好的高温和化学稳定性能很好的结合起来,就可以得到高温稳定且呈色丰富的锆基包裹型色料。常见的红色包裹型锆基色料有 $\text{ZrSiO}_4\text{-Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 包裹色料、锆铁红包裹色料等。

1.2 硅系包裹型色料

硅系包裹色料是以 SiO_2 作为包裹相,对色料进行包裹。由于其呈色稳定,在坯中或釉中能呈现出装饰效果,目前在国内的高档建筑玻化砖生产上得到了广泛应用。硅系包裹色料与锆系包裹色料相比,资源丰富,价格便宜,具有较大的经济价值和应用前景^[3]。以硅铁红($\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$)色料为例,硅铁红包裹色料是一种颜色类似于沙漠红色调的、高温稳定的陶瓷色料,在着色剂 Fe_2O_3 表面包覆一层 SiO_2 微晶相和 SiO_2 玻璃相,在基本不影响色料呈色的情况下,可以提高色料的热稳定性^[6]。

2 包裹色料的几种包裹模型

包裹的机理是使包裹体在色料颗粒周围密集地排布,将色料颗粒团团包裹住,使其避免与使用环境接触,不仅可以提高色料的热稳定性,同时也可降低有毒元素的危害^[3]。包裹色料是面向21世纪的新型色料,经过努力,科学家们已经开发出了一系列用于陶瓷装饰领域中的包裹色料,但由于包裹机理相当复杂,在理论上尚不十分成熟。

2.1 锆铁红包裹色料的包裹机理

锆铁红色料是一种典型的包裹色料,主晶相是锆英石(ZrSiO_4),其呈色物质是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿)。锆铁红的包裹机理模型主要有三种。第一种模型是由 ZrO_2 和 SiO_2 在反应生成 ZrSiO_4 粒子的过程中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粒子被包埋于 ZrSiO_4 晶体中;第二种模型是由 ZrO_2 和 SiO_2 在反应生成 ZrSiO_4 粒子的过程中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粒子因其巨大的比表面产生的活性紧紧吸附在新生的 ZrSiO_4 粒子表面;第三种模型是由 ZrO_2 和 SiO_2 在反应生成 ZrSiO_4 粒子的过程中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粒子存在于 ZrSiO_4 粒子的粒界中^[7-10]。

2.2 硅铁红包裹色料的包裹机理

硅铁红包裹色料与锆基色料的包裹机理存在很大差别^[11]。硅铁红的包裹机理主要是 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 在加热过程中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粒子存在于 $\alpha\text{-SiO}_2$ 晶粒间隙中并被 SiO_2 玻化膜所包裹。就包裹机理而言,其形成过程与 $\text{ZrSiO}_4\text{-Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 等包裹色料形成过程有相似之处,所不同的主要是硅铁红的包裹相不是由 ZrO_2 和 SiO_2 生成的 ZrSiO_4 微晶

相,而是 SiO_2 微晶相和 SiO_2 玻璃相。它是通过 SiO_2 相变特性产生的微裂纹及熔蚀形成的玻化膜与包裹离子间迁移扩散,而形成包裹机制,获得硅系包裹色料,达到高温稳定发色的效果^[12,13]。

3 包裹色料的制备方法

包裹色料要求包覆剂能够最大程度地把色料包裹起来,而且包覆剂应具备一定的透光性和高温稳定性。就目前研究而言,要得到色调纯正且均一、重复性好和热稳定型好的包裹色料,主要有两种制备方法:一种是固相法,另一种是液相法^[1]。

3.1 固相烧结合成法

以常见的 $\text{ZrSiO}_4\text{-Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 包裹色料为例,采用固相法合成该包裹色料的制备工艺为:先将能形成硅酸锆和硫硒化镉的化合物 ZrO_2 、 SiO_2 、 CdCO_3 、 Na_2S 、 Se 与 LiF 等矿化剂混合,将混合料装于密封坩埚中在900~1200℃下煅烧。500℃时 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 固溶体生成,750℃以后 ZrSiO_4 开始生成。反应结束后,用酸将未包裹的 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 溶解除去,水洗,烘干后得到包裹 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 色料^[14,15]。用此方法合成的包裹色料,包裹率仅有1~2%,造成了原料的大量浪费,从而增大了色料合成的成本;另一方面,在用浓硝酸进行后续处理的过程中,会有镉溶出,这无疑会对环境非常有害。因而用这种方法制备色料不是很理想。

3.2 水热合成法

水热合成法一般是利用水作为活媒并在高温、高压下制备材料的一种方法,是液相中制备包裹色料的一种新方法。可使陶瓷色料晶体先析出,然后改变条件,以便使包裹晶体析出。由于包裹晶体析出时,水热釜中已有晶体存在,故它将以先析出的晶体为晶核剂生长,从而可达到将色料包裹的目的,用水热法制备包裹率较高的包裹高温陶瓷色料已取得了突破性进展^[16]。宋晓岚^[17]等人以 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 Se 粉、 Na_2S 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等为原料,在高压容器中采用水热法成功合成了 $\text{ZrSiO}_4/\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ 包裹色料,通过X射线衍射、透射电子显微镜、红外光谱及色度测试研究了合成条件对色料性能的影响。结果表明:当水热反应温度为180℃,保温时间为10h, $\text{ZrSiO}_4/\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)=2$ 时,色料具有较好的结晶度和色度,粒子细小且均匀,其尺寸分布为20~30 nm。

3.3 化学共沉淀法

化学共沉淀法制备陶瓷色料是在含二种或多

种构晶离子的可溶性金属盐中, 加入合适的沉淀剂形成不溶性化合物, 或与氢氧化物作用生成沉淀的水合配合物或形成复杂的多核配合物, 然后经过过滤、洗涤、干燥、煅烧等后处理得到色料的方法^[18]。用可溶性锆盐(氧氟化锆等)、硅溶胶或可溶性硅酸盐(硅酸钠等)、可溶性镉盐(硫化镉等), 在溶有硒粉的硫化钠溶液中共沉淀, 所得干粉与氟化钠等矿化剂混合, 在高温下(800–1300 °C)煅烧, 保温一段时间(10–15 min), 粉碎后经酸、碱、水处理, 除去不合要求的产物和没有被包裹的色料, 最后经干燥便可制得由 ZrSiO_4 包裹的 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 色料, 由这种方法制备的包裹色料的包裹率为8%–10%^[15]。

3.4 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是将易于水解的金属化合物(无机盐或醇盐)在某种溶剂中与水发生反应, 经过水解与缩聚过程而逐渐凝胶化, 再进行干燥、煅烧等处理, 便可得到所需的粉体材料^[19]。黄黎^[20]以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaAC 为原料, MgF_2 为矿化剂, 采用溶胶凝胶法制备出了 ZrSiO_4 包裹 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 色料, 并初步探讨了溶胶凝胶法制备包裹色料的机理。陈观宏^[21]以硫化锶、正硅酸乙酯、氨水为原料, 以PVP作为添加剂, 采用溶胶凝胶法制备了 SiO_2 包裹硫化锶色料, 制备的样品包覆效果较佳并且红度值较高($a^*=31.25$), 并将硫化锶的使用温度提高到500 °C。包启富^[22]等人采用溶胶–凝胶法制备了 ZrO_2 – SiO_2 混合溶胶, 以碳素为炭黑来源, 混合溶胶经快速凝胶化后得到初始粉体, 经还原气氛煅烧后, 得到 ZrSiO_4 包裹炭黑色料。朱庆霞^[23]等人通过溶胶–凝胶法合成了硅酸锆包裹氧化改性炭黑(ZrSiO_4/C)色料, 并研究了改性C的球磨方式、溶剂种类和成型压力等工艺因素对 ZrSiO_4 合成及 ZrSiO_4/C 色料色度的影响规律。

3.5 微乳液法

微乳液法是合成纳米材料的一种有效的方法, 该方法通过表面活性剂、油相和水相形成纳米反应器, 从而能够控制纳米粒子的成核、长大和聚结, 它为降低 ZrSiO_4 的合成温度提供了一种新型的方法。宋晓岚、丁意^[24]等人以聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)/正己醇/环己烷/水相的反相微乳液体系合成了 $\text{ZrSiO}_4/\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ 包裹色料。结果表明: 当烧成温度为1150 °C, 焙烧时间为30 min, ZrSiO_4 与 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ 的摩尔比为2.0, Si与Zr的摩尔比为1.5时, 合成的 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ 色料呈规整的四方形结

构, 结晶性能良好, ZrSiO_4 包裹层厚度约为100 nm, 对 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ 包裹较好, 色料具有较高的色度值。朱振峰^[25]等人采用微乳液法制备了包裹型锆铁红陶瓷色料, 首先利用辛基苯基聚氧乙烯醚(triton X-100)/正己醇/环己烷所形成的水/油型微乳液获得了 Fe – ZrSiO_4 红色陶瓷色料的前驱体, 该前驱体在1200 °C煅烧并保温1 h, 即可获得包裹型锆铁红陶瓷色料, 结果表明, 色料中大部分 Fe_2O_3 颗粒的粒径为100 nm左右, 且较均匀地分散于硅酸锆基体当中, 从而得到的色料的红度值较高($a^*=28.95$), 且具有较高的包裹率。

4 总 结

包裹色料由于其良好的高温稳定性和化学稳定性等优异的性能而成为备受青睐的一种新型的陶瓷色料。在以后的研究工作中, 研究重点主要在于以下三个方面:

(1) 研究开发绿色环保无毒、品质性能优异的新型稀土色料如 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ 、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x)_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ 等, 进而取代普遍使用的有毒镉基红色料, 从而适应社会对环境保护和产品性能的要求。

(2) 进一步开发除 ZrSiO_4 、 SiO_2 以外其他高温热稳定性好且无色透明的包覆剂, 从而起到保护色料的作用, 扩大色料的使用温度范围。

(3) 现行的包裹色料的制备方法主要有水热合成法、化学共沉淀法、溶胶凝胶法、微乳液法等, 开发出新的包裹技术如微波水热法等, 从而提高陶瓷色料的包裹效果及包裹率。

参考文献:

- [1] 田高, 俞康泰. 包裹色料的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2003, 25(2): 20–22.
TIAN Gao, et al. Journal of Wuhan University of Technology, 2003, 25(2): 20–22.
- [2] 俞康泰. 陶瓷色釉料与装饰导论[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1998.
- [3] 张红燕, 高雅春. 绿色陶瓷颜料研究的现状与展望[J]. 陶瓷, 2006, 5: 34–36.
ZHANG Hongyan, et al. Ceramics, 2006, 5: 34–36.
- [4] 曹春娥, 洪琛, 熊春华, 等. 高温陶瓷红色料的研究现状与展望[J]. 中国陶瓷工业, 2007, 14(4): 22–25.
CAO Chun'e, et al. China Ceramic Industry, 2007, 14(4): 22–25.
- [5] 张强, 周学东. 锆基陶瓷色料的制备及其性能[J]. 硅酸盐通报, 2001, (3): 41–45.

- ZHANG Qiang, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2001(3): 41–45.
- [6] A GARCIA, M LLUSAR, S SORLI, et al. Effect of the surfactant and precipitant on the synthesis of pink coral by a microemulsion method [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 2: 1829.
- [7] 俞康泰, 彭长琪, 张勇, 等. 硅铁红色料包裹机理的研究[J]. 陶瓷, 2000(3): 23–26.
- YU Kangtai, et al. Ceramics, 2000, (3): 23–26.
- [8] AIREY A C, ROBERTS W. Advances in Ceramic Colors [J]. Ceramic Engineer Science Procedure, 1987, 8(6): 1168.
- [9] 陈奕, 邵庄, 等. 包裹颜料的包裹机理及研究进展[J]. 中国陶瓷工业, 2007, 14(4): 26–29.
- CHEN Yi, et al. China Ceramic Industry, 2007, 14(4): 26–29.
- [10] 宋晓岚, 彭林, 李宇琨, 等. 铅基包裹色料的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2007, 21(7): 97–100.
- SONG Xiaolan, et al. Journal of Materials, 2007, 21(7): 97–100.
- [11] 俞康泰, 张勇. 对硅铁红色料中穆斯堡尔谱研究[J]. 陶瓷学报, 1999, 20(3): 123–126.
- YU Kangtai, et al. Journal of Ceramics, 1999, 20(3): 123–126.
- [12] EPPLER R A. Kinetics of formation of an iron zircon pink colour. Journal of the American Ceramic Society, 1979, 62(1): 47.
- [13] MATKOVICH V L, CORBETT P M. Formation of zircon from zirconium dioxide and silicon dioxide in the presence of vanadium pentoxide. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 44(3): 470.
- [14] 朱振峰, 朱敏. 异晶包裹镉硒红颜料的研究进展及展望[J]. 陶瓷学报, 2005, 26(2): 118–122.
- ZHU Zhenfeng, et al. Journal of Ceramics, 2005, 26 (2): 118–122.
- [15] 张阳, 邓建成. 包裹硫化镉颜料的制备[J]. 中国陶瓷工业, 2005, 12(5): 39–41.
- ZHANG Yang, et al. China Ceramic Industry, 2005, 12(5): 39–41.
- [16] 王小芳. 陶瓷包裹色料的研究现状及应用[J]. 佛山陶瓷, 2012, 11(22): 16–18.
- WANG Xiaofang. Foshan Ceramics, 2012, 11(22): 16–18.
- [17] 宋晓岚, 彭林, 等. $\text{ZrSiO}_4/\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ 包裹色料的水热合成[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7): 1265–1267.
- SONG Xiaolan, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(7): 1265–1267.
- [18] 黄丽群. 化学共沉淀法制备陶瓷色料研究进展[J]. 中国陶瓷工业, 2011, 18(2): 27–32.
- HUANG Liqun, et al. China Ceramic Industry, 2011, 18(2): 27–32.
- [19] 朱振峰. $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ 纳米晶粉体的制备及其结构与性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学材料学院, 2007.
- [20] 黄黎. $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ 包裹色料的制备与热稳定性研究[D]. 广州: 华南理工大学材料科学与工程学院, 2010.
- [21] CHEN Guanhong, ZHU Zhenfeng, LIU Hui, et al. Preparation of SiO_2 coated Ce_2S_3 red pigment with improved thermal stability [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(9): 891–896.
- [22] 包启富, 常启兵, 王霞, 等. 溶胶–凝胶法制备包裹炭黑色料及表征[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(4): 421–424.
- BAO Qifu, et al. Journal of Ceramics, 2013, 34 (4): 421–424.
- [23] 朱庆霞, 江伟辉, 杨延辉, 等. 硅酸铅包裹改性炭黑色料的影响因素研究[J]. 陶瓷学报, 2014, 35(5): 517–520.
- ZHU Qingxia, et al. Journal of Ceramics, 2014, 35 (5): 517–520.
- [24] 宋晓岚, 丁意, 彭林, 等. 微乳液法合成 $\text{ZrSiO}_4/\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ 包裹色料[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(5): 975–978.
- SONG xiaolan, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(5): 975–978.
- [25] 朱振峰, 余唯杰, 李晖, 等. 微乳液法制备包裹型镉铁红陶瓷颜料[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 1331–1334.
- ZHU zhenfeng, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34 (11): 1331–1334.