

文章编号: 1000-2276(2006)01-0126-09

## 传统陶瓷的表面改性

任雪潭 曾令可 王慧 税安泽 刘平安 刘艳春 张海文 程小苏

(华南理工大学材料学院, 广州 510640)

### 摘要

本文综述了表面改性在传统陶瓷工业中的应用情况, 通过表面改性赋予传统陶瓷产品一定的功能性, 可以大大提高其市场竞争力, 增加产品的附加值。

关键词: 传统陶瓷 表面改性 功能

中图分类号: TQ 174.73 文献标识码: A

## 1 前言

传统陶瓷是使用普通硅酸盐原料及部分化工原料, 按照一定的工艺方法, 加工、成形、烧成而得的满足人们日常生活需要的用于内外墙面、地面、厨房及卫生间等主要起装饰作用且功能性应用的陶瓷制品, 包括日用陶瓷餐具、内墙砖、外墙砖、地砖、锦砖、玻化砖、瓦及陶管等。这些陶瓷制品是人们日常都会接触到的物体, 随着科学的发展和社会文明的进步, 人们对其提出了更高的要求, 不但要求其具有良好的机械性能, 而且还要具有绿色保健功能, 具有一定的功能性。因此传统陶瓷也逐步向功能化方向发展, 这就需要对传统陶瓷进行表面改性处理, 在赋予传统陶瓷一定的功能性之外又不会增加太多成本, 从而提高其产品附加值。目前改性主要集中在抗菌、防污等方面, 其他如负离子、发光、抗静电等方面也日益引起人们的重视。

## 2 传统陶瓷表面的抗菌自洁性能

传统陶瓷包括日用陶瓷、建筑卫生陶瓷, 不但要求具有一定的强度、美观实用, 而且随着人民生活水平的提高, 要求其具有一定的功能, 特别是希望能具

备杀菌、消毒、除臭、自洁等功能。抗菌自洁陶瓷是指在陶瓷制品表面或釉层中加入一种或几种具有抗菌、杀菌、防污、除臭和具有净化气体功能的材料, 这些功能材料必须以较强的结合力附着在陶瓷上或者与陶瓷本身结合为一体, 同时对人体不会产生任何危害。这是抗菌剂、抗菌技术与陶瓷材料结合的产物, 是材料科学与微生物学相结合的产物, 利用高科技材料抑制和杀灭细菌, 使传统产品增加科技含量。

### 2.1 抗菌剂种类及其抗菌机理

抗菌剂有合成系及天然系之分。天然系来自天然动植物的提取液。合成系可分为有机和无机两种: 有机抗菌剂主要是有机酸、有机酯、醇和酚类, 如聚乙烯、吡咯酮类、有机卤化物及锡化物、咪唑类、防霉防藻剂等, 主要用作杀菌、防腐及防霉等; 无机抗菌剂按其作用于微生物的机理可分为三类, 一类是通过物理吸附或离子交换等方法, 将银、铜、锌等具有抗菌性的金属或其离子(固定在沸石、磷灰石、磷酸钙、磷酸铝、粘土矿物、硅胶、玻璃等载体上)而制成。其中金属离子是抗菌剂中的关键成分, 在金属离子中银离子的抗菌能力最强, 故在商品化的无机抗菌剂中, 大多数为银系抗菌剂。第二类为近年来发展起来的二氧化钛微粒子光催化系抗菌剂, 如  $TiO_2$ 、 $ZnO$  等, 在日光灯、阳光的照耀下, 能使氧分子变成活性氧, 使水产生活性氧自由基而发挥杀菌抗菌作用, 由于氧化能力很

收稿日期: 2005-09-18

通讯联系人: 曾令可, 男, 教授

强,有很高的抗杀菌功能。第三类为具有远红外辐射功能的抗杀菌材料,如锰及其氧化物、氧化铝、氧化锆、三氧化二铬及三氧化二铁等。

### 2.2 银系抗菌剂

这类抗菌剂主要是通过物理吸附或离子交换等方法,将银、铜、锌等具有抗菌性的金属(或其离子)固定在沸石、磷灰石、磷酸钙、磷酸锆、粘土矿物、硅胶、玻璃等载体上而制成。其中金属(或其离子)是抗菌剂中的关键成分,其作用大小顺序为:Ag>Hg>Cu>Cd>Cr>Ni>Pd>Co>Zn>Fe。但Hg、Cd、Cr、Pd对人体有毒害,Cu、Ni、Co离子对建筑卫生陶瓷有染色作用,会改变陶瓷表面的颜色,因此常用的这类抗菌剂是银、锌及其化合物,其中抗菌性最强的是银离子。银的抗菌能力与自身的化合价态有关,这种能力按下列顺序递减:Ag<sup>3+</sup>>Ag<sup>2+</sup>>Ag<sup>+</sup>。

银是被用于餐具并具有杀菌功能的少数金属之一。银系抗杀菌剂作为添加剂,均匀分散在加工制品的表面,通过释放银离子起到杀灭细菌的效果,其属广谱抗菌剂,有离子溶出型及接触型。银系表面改性抗菌剂作为添加剂,均匀分散在建筑卫生陶瓷的表面,通过释放银离子起到抑制或杀灭陶瓷表面细菌的效果,其抗菌机理有如下两种观点:

第一种观点是:在陶瓷表面的实用过程中缓慢释放出Ag<sup>+</sup>,Ag<sup>+</sup>接触反应,造成微生物共有成分破坏或产生功能障碍,当微量的银离子Ag<sup>+</sup>达到微生物细胞膜时,因后者带有负电荷,依靠库仑引力,使二者牢固吸附,Ag<sup>+</sup>穿透细胞壁进入细胞内,并与巯基反应,使蛋白质凝固,破坏细胞合成酶的活性,使细胞丧失分

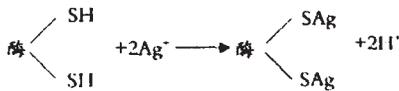


图 1 银离子抗杀菌机理

Fig.1 Antibacterial mechanics of silver ion

裂增殖能力而死亡。其抗菌原理如图 1 所示。可见,Ag<sup>+</sup>切断了S-S结合生成Ag<sub>2</sub>S,致使微生物的新陈代谢被破坏,从而产生了抗杀菌作用。Ag<sup>+</sup>也能破坏微生物电子传输系统、呼吸系统、物质传输系统,即Ag<sup>+</sup>具有较高的氧化还原电位,反应活性大,通过反

应达到稳定的结构状态,故通过缓释即可发挥持久的抗菌效果。

另一种观点就是银的化学结构决定了其具有较高的催化能力,微量的银能起催化活性中心的作用,类似光催化陶瓷半导体反应,在光的作用下陶瓷表面的银激活空气或水中的氧,产生羟基自由基(·OH)及活性氧离子(O<sub>2</sub><sup>-</sup>),它们具有很强的氧化还原作用,银离子与细菌接触时,立即向细胞内渗透或保持在细胞膜上,起到阻碍细菌生长合成路径和阻碍能量系统的作用,造成醇素蛋白的变性和细胞生物学性的损伤,从而杀死细菌,当菌体被银离子杀死后,银离子由细菌尸体游离出来,又与其它细菌接触,重复上述活动。故银离子杀菌具有高效性、持久性和抗菌广谱性的特点。

### 2.3 TiO<sub>2</sub>光催化(光触媒)系抗菌剂

在半导体材料中,TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CaS、Se、GaP、SiC等材料能被光子激活,从而实现电子流动,其中应用比较多的主要有TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CdS、WO<sub>3</sub>、ZnO等。而TiO<sub>2</sub>具有无毒、稳定性好、光催化活性高等优点,在日光灯、阳光的照耀下,能使氧分子变成活性氧,使水产生活性氧自由基而发挥杀菌抗菌作用,由于氧化能力很强,所以有很高的抗杀菌功能。

TiO<sub>2</sub>光催化机理:TiO<sub>2</sub>是一种有氧空位的典型半导体,氧空位是其主要缺陷,其光催化氧化原理是以半导体的能带理论为基础的。TiO<sub>2</sub>的禁带宽度相当于波长400nm的光的能量,正好处于紫外线区,在紫外光的照射下,价带电子被激活到导带,形成空穴(h<sup>+</sup>)-电子(e<sup>-</sup>)对,它们与吸附于其表面的OH<sup>-</sup>和O<sub>2</sub>形成活性很强的羟基自由基(·OH)和超氧化物阴离子自由基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>),这两种自由基具有很强的氧化分解能力,当细菌吸附于光催化陶瓷表面时,它们能穿透细菌的细胞壁,进入菌体,破坏有机物中的C-C、C-H、C-O、C-N、O-H、N-H键,阻止成膜物质的传输,阻断其呼吸系统和电子传输系统,从而有效地抗杀细菌。在光催化半导体材料中,只要有足够的紫外线照射,这种跃迁是经常的,正是由于这种跃迁的存在,使得材料具有杀菌和分解有机物的功能,由于在杀菌和分解有机物的过程中,吸收了光子能量的电子又失去活性,因而又回复到低能位的价带,需要光子进行重新激发。

另外,在光照条件下, $TiO_2$ 表面水的接触角随着光照时间的延长而变小,最终达到完全润湿,使得油污等污染物不易在其表面聚积,从而起到防污的功效。

#### 2.4 远红外类抗菌剂

这类抗菌剂包括Zr、Co、Ni、Mn、Fe、Cr及其氧化物做成的材料,常温下能发射出 $8\sim 18\mu m$ 波长的远红外线,在医疗保健中能促进人体微循环,有利人体健康。但存在很多不足,如:二氧化锆的引入势必提高釉的熔融温度,相应会降低抗菌效率;锰、铁、铬、钴、镍及其氧化物的加入,均会使釉面呈现不同的着色,由于日用陶瓷一般釉面需晶莹透亮,故不宜引入,但建筑卫生陶瓷,如外墙砖、内墙砖或地面砖可选择性地适量引入远红外材料。因此,这类抗菌剂经常与前两类材料配合使用,才能有更好的应用价值。

经试验发现远红外材料的加入在不同光源下对抗菌率有着不同的效果:在自然光下效果不好,在白色荧光下效果最好,这是由于在白色荧光下更容易激发出较强的远红外线辐射,从而提高抗菌性能,在黑暗条件下效果不变。

#### 2.5 稀土激活银系、光触媒系表面改性抗菌剂

这是一种复合型抗菌剂。稀土元素的原子构造可以用 $4f^n 5d^0 6s^2$ 来表示, $n$ 从0变化到14, $4f^n$ 层随着原子序数的增加逐步被填满,外层价电子是 $5d^0 6s^2$ ,故稀土元素均以正三价出现。

其抗菌机理是:在银系、光触媒系表面改性抗菌剂中加入稀土元素原料,由于其外层的价电子带存在,当含有紫外线的光照射到光触媒系表面改性抗菌剂时,产生电子( $e^-$ )和空穴( $h^+$ )。稀土元素价电子带会俘获光催化电子,故加入稀土的抗菌剂所产生的电子-空穴对浓度远远高于未引入稀土的抗菌剂;与此同时,跳跃到稀土元素价电子带的部分电子也极易被银原子所夺而形成 $Ag^+$ 离子。由于稀土元素的激活,而更加有效地提高了抗菌率。

### 3 负离子陶瓷

空气中带正电荷或负电荷的微粒(如氧分子)称为空气离子(如氧离子)。一个负氧离子所带的电荷与

一个电子的电荷相等。在某些外界能量的作用下,原子外层的电子运动的速度加快到一定程度时,会逸出轨道与其他中性原子结合,这一原子“俘获”电子之后负电荷量增加,呈现负极性,我们称之为“负离子”。而失去电荷的原子负电荷量减少,呈现正极性,我们称之为“正离子”。图2为这些粒子的结构示意图。

空气中正离子多为矿物离子、氮离子等,负离子多为氧离子和水合羟基离子等。空气中的小负氧离子,或称之为小负氧离子团,具有良好的生物活性。正离子会从其它元素的原子夺取稳定的电子,产生氧化作用。反之,负离子会把电子给与其他元素的原子使之性能稳定,产生还原作用。负离子对正离子的中和作用,可以产生除臭、除尘、防腐、抗菌、保鲜、烟雾和甲醛的分解、空气净化的效果。研究表明,在喷泉、瀑布、海滨、湖泊等地我们之所以感到空气清新、呼吸舒畅,就是因为空气中含有大量的负离子,新鲜空气有益健康的本质也是负离子的功效。小的负氧离子团对人体的作用,主要是通过肺部呼吸的途径,加速呼吸道上皮纤毛运动,体液进入血液后,放出电荷,作用于细胞、蛋白质,反射刺激内感受器官,通过神经系统传导,作用于大脑中枢神经及植物神经系统。负氧离子被吸入人体后,能调节神经中枢的兴奋状态,改善肺的换气功能,改善血液循环,促进新陈代谢,增强免疫系统能力,使人精神振奋,提高工作效率等等。它还对高血压、气喘、流感、失眠、关节炎等许多疾病有一定的治疗作用,由此,负离子赢得了“环境警察”“空气维生素”“大气长寿素”三大美名。

电气石是以含硼为主的环状硅酸盐矿物,其化学式为 $N\{Mg, Fe, Mn, Li, Al\}_3Al_6 [Si_6O_{18}] (BO_3)_3 (OH, F)_4$ 。一直以来,电气石被作为宝石矿物加以利用,少量用于仪器设备中的光学元件,大量非宝石级电气石几乎未得到利用。1989年,日本学者Kubo发现并提出电气石具有永久性自发极化效应,从而为电气石作为工业矿物,尤其是在环境与健康领域应用开辟出崭新的途径。将这种能够产生负离子的粉体应用于陶瓷表面,制成负离子陶瓷,当用于室内装饰时,可以有效改善室内的居住环境,并提高产品的市场竞争力。

实验证实,电气石晶体在沿其三次对称轴的两端会积聚一定量的异性电荷,产生异性两极;与一般“诱导体”只有放入电场才会产生电极化不同,电气石不

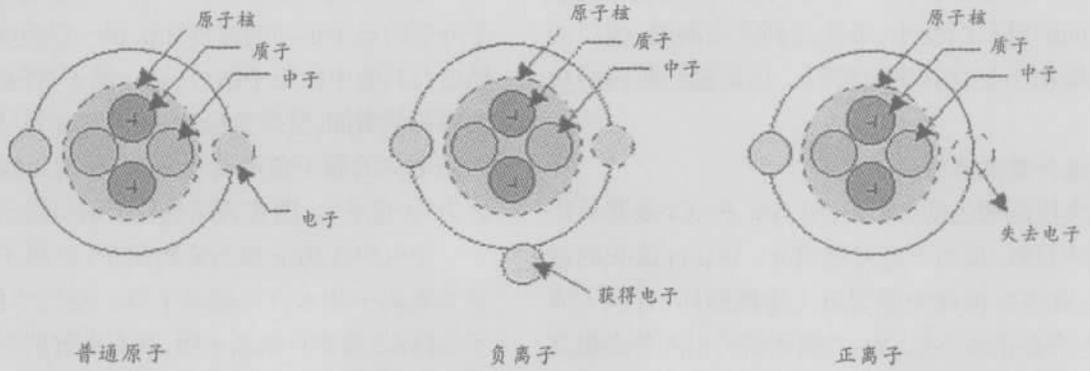


图2 粒子结构示意图

Fig.2 Diagrammatic sketch of particle structure

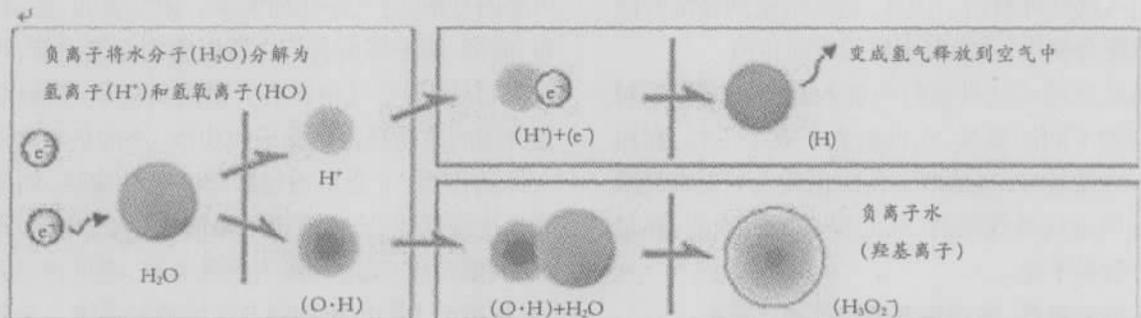


图3 负离子电解水的过程示意图

Fig.3 Diagrammatic sketch of anion electrolysis H<sub>2</sub>O

放入电场中,矿石本身也有电极化产生,其电极不受外界电场影响。一般认为,极化电荷的产生是由电气石具有的热电性和压电性引起的。当电气石晶体所处环境温度与压力变化时,晶体中带电粒子之间发生相对位移,正负电荷中心发生分离,晶体的总电矩发生变化,从而导致极化电荷产生。电气石的自发极化效应表现为,在电气石晶体周围存在着以c轴轴面为两极的静电场,场强  $E_0 = P_s / 2 \epsilon_0$ 。据 Voigt 给出的  $P_s$  值,得到  $E_0 = 6.2 \times 10^6 \text{v/m}$ 。当电气石晶粒很小时,电气石微粒的作用相当于一电偶极子,由于正负电荷作用相互抵消,在平行于c轴方向电场强度最大,静电场随着远离中心迅速减弱  $E_r = (2/3)E_0 (a/r)^3$ ,a 为电气石微粒半径,r 为测点距中心的距离。由此可知,在电气石表面十几微米范围内存在 107 (最高值)~104v/m 的高场强。电气石的自发极化效应是永久性

的,与其结构和成分密切相关。电气石为 3m 点群,属三方晶系,晶体结构由  $[Si_6O_{18}]$  复三方环、 $[BO_3]$  三角、 $[X-O_5(OH)]$  三重八面体组成 X 为  $Fe^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al$ 、 $Li$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 。构成  $[Si_6O_{18}]$  复三方环的六个硅氧四面体,角顶指向同一方向,被解释为其极性存在的本质原因。因此,不同结晶状况、不同成分的电气石晶体,其自发极化效应有差异。电气石的天然电场对空气中的水分子产生微弱的电解作用方程式为:



$H_3O_2^- (H_2O \cdot OH^-)$  即所谓的“羟基”为碱性负离子,负离子电解水的结构示意图见图 3。

#### 4 陶瓷的表面疏水防污性能

在现代建筑装饰材料中,抛光砖因耐磨、耐腐蚀,

表面光亮如镜, 渗花色彩丰富多样而倍受广大消费者的青睐与喜爱, 现已成为陶瓷行业中的主流产品。但是, 抛光砖具有一个致命的缺点: 易脏。由于抛光作用把砖表面烧成中形成的玻璃面抛掉使抛光砖表面存在着微细气孔 (4 ~ 5 % 的闭口气孔), 这些微细气孔将暴露于瓷砖表面, 形成开口气孔, 使得抛光砖在使用时容易吸入污染物 (如墨水、油漆、茶水、水泥、橡胶等) 而污染。对普通的釉面砖使用时间长了也存在会藏污纳垢的弊端。因此, 如何有效地提高抛光砖及其他类似产品的防污能力、加强市场竞争力, 已成为各生产厂家迫在眉睫的问题。

抛光砖防污原理是利用固体表面改性原理, 即利用固体表面吸附特性通过各种表面处理改变固体表面的结构和性质, 防污物质也就是表面活性物质, 经过表面改性后, 会在瓷砖的表面形成一层吸附膜, 这些膜具有憎水性, 这样瓷砖就具有防污作用。当前, 有机硅和含氟聚合物由于其低的表面张力, 优异耐候性和持久性及化学反应活性, 在抛光砖防污领域中有着广泛的应用。

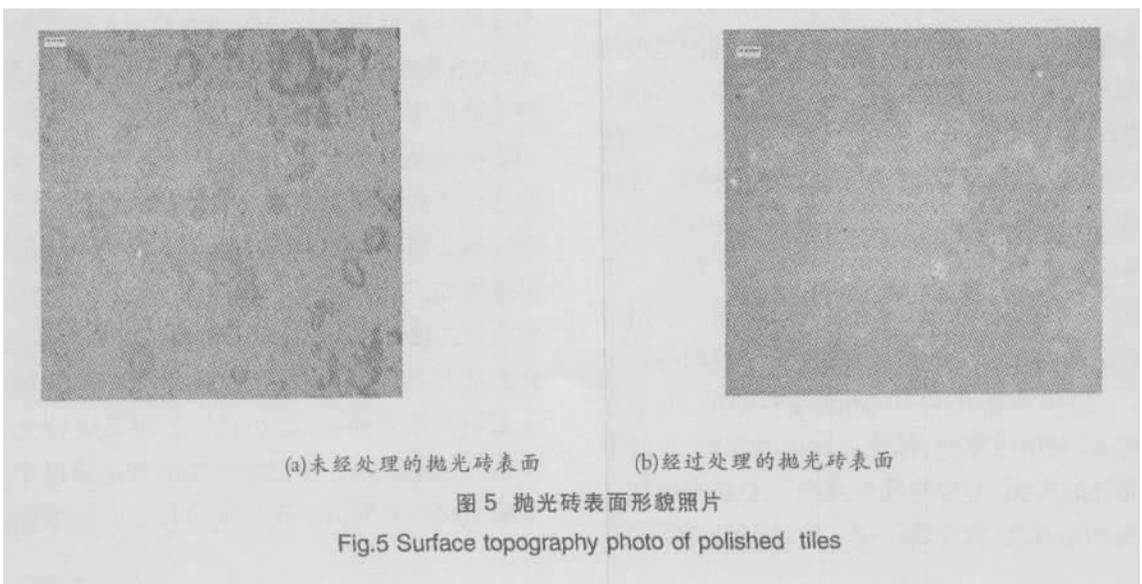
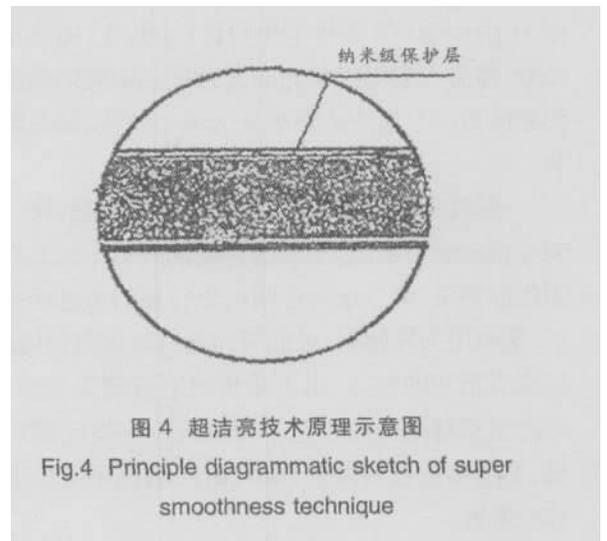
东鹏采用液体纳米硅材料在釉面砖等陶瓷产品上用特殊的涂覆技术, 在一定的温度下处理, 得到具有纳米尺度膜层的陶瓷产品, 具有很好的抗污染性能, 不易沾挂水珠、油滴, 非常容易清洁。

近来在佛山市场上出现了一种专门针对抛光砖的超洁亮防污技术, 其采用纳米复合材料, 在抛光砖表面反复均匀地抛镀, 从而在陶瓷抛光砖表面形成一

层具有特殊防护功能且结构稳定的纳米级保护层, 不但可以提升抛光砖的抗污性能, 而且可以大大增强砖体表面的光泽度。普通抛光砖光泽度在 50 度 ~ 70 度之间, 而采用超洁亮技术的抛光砖产品, 瓷砖表面的光泽度可达 90 度以上, 接近镜面效果, 使装饰空间光洁明亮、清新华丽。图 4 为超洁亮技术原理示意图, 图 5 为该技术处理前后的抛光砖表面照片, 由照片可以看出处理后的表面孔明显少了很多 (图 5b)。

### 5 陶瓷墙地砖表面的镭射玻化及金属化改性

为了使陶瓷墙地砖具有镭射装饰材料的精美色



泽,又具有天然大理石和花岗岩的花纹和色调,仿效镭射玻璃的制造方法制备出一种便于装修与切割,产品使用寿命长、装修成本低的装饰材料。其工艺过程是采用玻化陶瓷墙砖为基材,耐磨玻璃为表面,把“油彩”、“镭射光栅金属反射层”、“树脂层”五层结构经特殊工艺,使之在密实真空状态下,生产制造出镭射玻化陶瓷墙砖,其工艺过程如下:将天然大理石/花岗岩照像制板;丝印,在透明平板玻璃上面,热固化油墨,丝印成彩玻,丝印温度在 150 至 200 之间;转移镭射光栅金属反射层。在这一步工艺中首先在丝印油墨的玻璃面上涂印紫外光固胶,将镭射光栅 OPP 膜与彩玻复合成镭射彩玻,然后进行紫外光固,使镭射光栅 OPP 聚酯涂膜上的镭射光栅金属层固着在彩玻上,再剥脱镭射光栅 OPP 聚酯薄膜表面的一层 OPP 聚酯薄膜,形成镭射光栅彩玻,最后在温度为 150 - 200 条件下热固化;贴片,加热至摄氏 60,涂有一层强力树脂的无釉玻化陶瓷墙砖镭射光栅彩玻与以上形成的彩玻复合成一体,最后磨边包装。

通过以上工艺得到的制品结构有五层,第一层透明平板玻璃为表面,第二层为玻璃的另一面上涂的热固化油墨层,第三层为透明树脂转移的全息光栅金属层,第四层为树脂层,最低层为基材玻化陶瓷墙砖。五层构成密实的整体,由于采用耐磨玻璃为表面,玻化墙砖为基材结构的工艺,所以抗压强度比镭射玻璃高,多层结构起到减震作用,而切割也不像玻璃那样容易爆裂。

利用墙地砖厂现有的生产工艺和设备,在釉料中直接加入能形成金属光泽的色剂,则可使釉面呈现较理想的金属光泽。金属光泽釉面的形成,不仅依赖于色剂的加入量,也取决于各种金属氧化物之间的配比,根据引进的金属氧化物加入的数量和种类,可使釉面产生不同的金属光泽。能产生金属光泽的 Mn, Ti, Fe, Cu, Ni, Cr 等金属氧化物,在釉中必须符合一定的比例关系,才能获得所需的金属光泽釉面。采用喷釉、浇釉、浸釉均可,只是釉层厚度要比一般墙砖釉层厚一些,一般控制在 0.4 - 0.6mm 左右即可,但不宜过厚和过薄,釉层过厚时,釉烧过程中易流釉,太薄影响金属晶体的析出,金属光泽效果差。金属光泽釉的形成原理和结晶釉、虹彩釉一样,其决定因素除了与

釉料组成有关外,釉烧时的升温速度和冷却速度是关键,所以必须制定合理的烧成制度,才能保证金属光泽釉面的形成和釉面质量。

## 6 陶瓷表面的蓄光发光性能

自 20 世纪 80 年代以来出现了一种光色结合的新型陶瓷装饰和夜间标志材料—蓄能发光陶瓷制品。这是将具发光性能的材料引入到陶瓷坯料或釉料中与其他传统原料相结合,经烧制而成的一种传统陶瓷功能化产品。发光坯体或用发光釉制造的陶瓷制品,除具有一般陶瓷坯或釉性能外,尚有无放射性、发彩色光、亮度高、余辉时间长等特性。广泛应用于建筑装饰、安全标志和道路路标等方面。

硫化物系列发光材料主要包括硫化锌、硫化锌镉、硫化锶、硫化钡、硫化钙等。硫化锌材料的研究最多、应用最广泛,很长一段时间内处于发光学研究工作的中心。同时,其也是重要的阴极射线、电致发光的实用性发光材料。硫化物系列发光材料目前依旧有实用价值的材料有:发光颜色为黄绿色的 ZnS :Cu 系列,发光颜色为蓝色的 CaS :Bi 系列,发光颜色为红色的 CaS :Eu 系列。

## 7 陶瓷表面的抗静电性能

在日常生活和工作中,静电的产生方式:一是摩擦起电;二是静电荷的表面积聚。有许多材料特别是不良导体在使用过程中表面容易产生和聚积静电,例如,人或物在地面行走所产生和积聚的静电荷。由于静电的作用,灰尘等杂质容易吸附在制品的表面,从而影响制品的外观和性能。静电聚积达到一定程度时就会产生静电放电现象,各种敏感性和精密元件、精密仪器会被静电放电所击穿甚至产生火花报废;易燃易爆物如:石油、化工、火药等也会由于静电的放电导致火灾或爆炸事故。因此,静电的存在已成为一种潜在的危害源。科技人员经过研究后提出了抗静电措施主要有两个方面:一是在材料表面形成导电层,从而降低表面电阻率,使已经产生的静电荷迅速泄漏;二是赋予材料表面有一定的润滑性,降低摩擦系数,从

而抑制和减少静电荷的产生。

传统的防静电产品主要为防静电橡胶板材及PVC防静电塑料板材,还有目前大量使用的防静电三聚氰胺面层的地板。这些材料均为有机材料,存在的问题是易收缩、耐老化性能差、不耐磨、抗污能力差及防火性能不好等缺陷。

因而,材料科技工作者便将目光转向陶瓷表面的抗静电性方面。防静电陶瓷系列产品主要包括防静电瓷质地砖和以此为面层材料复合而成的金属-陶瓷复合防静电活动地板两大类。前者是以防静电瓷质地砖和与之配套开发的垫衬、粘贴、导静电连接和接地等工艺方法直接铺贴在地面,形成一个完整的防静电地坪系统。对于有下走线要求的场所,还可以设置深度约为5公分的预埋并可方便设备扩容和检修线槽。这类防静电瓷质地砖多用于电子厂房和大型机房及军火仓库等,其特点是施工方便、造价低廉,防静电性能稳定、耐久性好,可行走轻型室内运输车辆(包括叉车)。此外,由于它是典型的A级不燃材料,尤其是对防火要求较高的枢纽机房更独具优势。

防静电瓷质地板由瓷质主体和导电釉面组成,在瓷质基层中掺有一定的超细导电粉末,在基体上再覆盖一层导电釉面层,烧结成地板。如图6所示。

导静电瓷质基层1电阻率为 $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{10}$  cm,厚度可以为8~10mm。其表面又覆盖一层导静电釉面层2,其表面电阻为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^9$ ,厚度可以是0.4~0.6mm。

其作用机理是:在瓷质基层1表面又覆盖一层导静电釉面层2,其实质是在0.4~0.6mm釉面层表

面形成导电层,从而降低表面电阻率。形成导电网络使电荷转移,这样就可以避免大量电荷滞留在釉面层表面形成静电聚积。由导静电釉面2将静电转移给瓷质基层1,然后传入大地。

由于釉面层的引入,将满足不同用户对颜色的需求;又由于制作简单,实用,不会受环境影响,稳定性高,具有良好的防静电性能,装饰和阻燃防火效果好,日益引起关注。

与现有技术相比,防静电瓷质地板具有下列优点:

- 具有良好抗静电特性,导静电性能长期稳定;
- 不易老化;
- 装饰特性好;
- 强度好,抗蚀,抗燃;
- 防火特性好。

## 8 麦饭石在健康陶瓷表面改性中的功用

麦饭石对人体的特殊功效,已成为不争的事实。明代伟大的医药学家李时珍在《本草纲目》中就曾对麦饭石作了详尽的阐述。随着人们生活水平的不断提高,麦饭石所具有的保健性能日益受到人们的青睐。例如,水通过麦饭石处理后能有效的杀死多种细菌和吸附水中有害成分,如镉、汞、氰化物和氯化物等,并通过离子交换向水中释放出对人体有益的多种矿物质和微量元素。饮用此类水,能排除体内有毒物质,调节人体新陈代谢,促进血液循环。麦饭石不仅对人体健康有益,而且对治理其它诸如环境之类的也大有益处。麦饭石具有吸附性能,能吸附污水中有害成分如Pb、Cd、Hg、As等以及色素、有机物质和细菌,使污水得到净化,改善水质。为此,麦饭石的开发和利用已成为迫切需要。虽然麦饭石蕴涵着巨大的商业价值,但是在我国采用现代技术和测试手段对麦饭石进行系统分析、评价和研究并应用于产品开发甚少,与发达国家相比仍存在一定差距。

麦饭石具有如下特性:无毒无害性;溶出性;生物活性;吸附性;矿化性;水质调节性。其化学成分有 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、

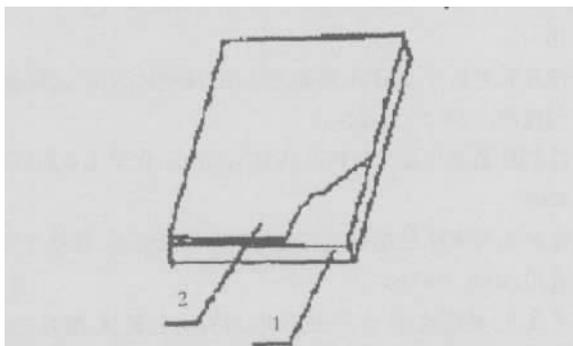


图6 防静电瓷砖的表面结构图

Fig.6 Surface structure of antistatic porcelain tile

MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等;有益微量元素为 Ga、Ge、Se、Sr、Li、V、Zn、Cu、Mo、Cr、Ni、Nb、La、Ta、Co、F;有害微量元素为 As、Pb、Cd、Hg。麦饭石内有大量的蜂窝状孔洞结构,具有分子筛的选择透过和电荷吸附两种性能,用它处理水质既可保存适量的有益元素,又可吸附有害元素,调节 pH 功能,因此具有良好的吸附性能。由于上述结构特点,可与细菌通过化学键的形式相结合,表现出明显的化学吸附作用。

这样麦饭石能够向容器中的液体释放出麦饭石所具有的多种矿物质和微量元素,人们饮用后,能起保健作用。若用来插花和饲养观赏鱼,则能明显地延长插花的观赏期和观赏鱼的生命。此外,在美容、保健、除臭、保鲜、饲料、污水处理、水净化处理等都有较大的发展。

该保健陶瓷用于做电热瓷,在加热的高温激发下,使麦饭石所富含对人体有益的宏量和微量元素如氧、碳、氢、氮、钙、磷、硫、钾、钠、氯、镁、铁、锌、钼、锶、锡、碘、铬、锰、钡、锑、铈、钨、钨等,被高温激发而大量释放,形成能量波,这种能量波从元素组成上全面模拟了人体而产生出与人体整体能量特性相似的类生物场,因此,易于经食物、饮料由人体消化系统吸收,和经由人体的皮肤、经络系统吸收,直接进入人体内的各器官、各部位,达到迅速调补保健和治疗的目的。

## 9 结束语

对传统陶瓷进行表面改性,赋予其一定的功能性,可以大大提升传统陶瓷产业的市场竞争力,增加产品的附加值,改善人们的生活水平。如何降低传统陶瓷表面改性的成本,提高工艺可行性,使传统陶瓷产业能够升级换代,将是一项十分有意义而有前景的工作。

### 参 考 文 献

- 曾令可等. 抗菌杀菌功能陶瓷. 江苏陶瓷, 2001, 34(4): 8-10
- 黄浪欢, 曾令可等. 光活性二氧化钛涂层的研究与制备. 山东陶瓷, 2002, 26(1): 3-4
- Andrew M., et al. An Overview of Semiconductor Photo-catalysis. Journal of photochemistry and Photobiology in Chemistry, A: chemistry, 1997(108): 1-3
- Akira Vujishima, Tata N. Rao, et al. Titanium Dioxide Photo-catalysis. Journal of photochemistry and Photobiology in Chemistry, A: chemistry, 2000(1): 1-21
- 曾令可等. 光催化复合涂膜的制备及性能的研究. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(增): 458-461
- 吴建锋等. 抗菌功能陶瓷釉面砖的研究. 硅酸盐学报, 1999, 27(4): 500-504
- 黄惠莉等. TiO<sub>2</sub>光催化薄膜在陶瓷器具上抗菌效果的研究. 应用化学, 2002, 19(1): 48-52
- 松涛等. 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>胶体制备抗菌陶瓷的特性研究. 真空科学与技术, 2003, 23(4): 251-254
- 邝钜炽等. 载银抗菌陶瓷材料. 佛山陶瓷, 2001, 1(5): 8-11
- 黄浪欢, 曾令可. TiO<sub>2</sub>光催化脱除 NO<sub>x</sub>的研究进展. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 60-64
- 黄浪欢, 曾令可. 陶瓷窑炉 NO<sub>x</sub>的污染与防治. 中国陶瓷, 2000, 36(6): 23-25
- 张志湘. 电气石的自发极化效应在环境与健康领域的应用. 中国非金属矿工业导刊, 2003, 3(1): 47-49
- <http://www.da.com.cn/techdata.htm>
- 李贵佳. 一种新型功能陶瓷粉体. 佛山陶瓷, 2003, 76(6): 38-39
- <http://www.sandebo-sh.com/>
- 王玲. 用化学镀实现陶瓷微粒表面金属化. 材料保护, 1998, (7): 16-19
- 吕海峰. 镭射玻化陶瓷墙地砖及工艺. 中国专利 CN 1156670
- 耿毅等. 烧结法金属光泽釉的研究. 现代技术陶瓷, 1997(3,4): 46-49
- 张玉南. 夜光粉的制备与夜光釉的调配. 景德镇陶瓷, 1990(4): 17-19
- 汪健, 张来平. 新型陶瓷颜料—夜光粉. 景德镇陶瓷, 1990(2): 16-17
- 张玉军, 尹衍升, 谭砂砾. 蓄能发光搪瓷釉料标牌的试制. 搪瓷与玻璃, 1999, 27(2): 12-19
- 肖志国. 蓄光型发光材料及其制品. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 郭少华, 曾庆轩. 铝酸锶钨发光材料的研究进展. 化学研究与应用, 2004, 16(1): 6-10
- 宣兆龙, 易建政, 杜仕国. 抗静电剂的研究进展. 塑料工业, 1999, 27(5): 39-41
- 张景昌, 杨宇. FA-01型永久性抗静电剂的聚合及使用工艺. 纺织基础科学学报, 1994, 7(2): 89-93

- 26 李燕云,尹振,朱严瑾.抗静电剂综述.北京石油化工学院学报,2003,11(1):28-33
- 27 李惠成.防静电瓷质地板.专利:CN 2251000Y,1997
- 28 罗声辉.防静电陶瓷
- 29 蔡作乾,王琰,杨根.陶瓷材料辞典.北京:化学工业出版社,2002
- 30 赵元凤等.海、淡水中锌在麦饭石上的离子交换作用.浙江水产学院学报,1994,13(3):156-161
- 31 天津大学物理化学教研室编.物理化学(下册).北京:高等教育出版社,1993
- 32 杨光远.麦饭石日用陶瓷及其制造方法.中国专利:CN 1139084A,1997-01-01
- 33 栾殿玺等.高温保健陶瓷.中国专利:CN 1105962A,1995-08-02

## SURFACE MODIFICATION OF TRADITIONAL CERAMICS

Ren Xuetan Zeng Lingke Wang Hui Shui Anze Liu Pingan Liu Yanchun Zhang haiwen Cheng Xiaosu  
(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

### Abstract

This paper overviewed the applications of surface modification in traditional ceramic industry, the ceramic production can have some function through modification, which is helpful in strengthening the competitive power of production and increasing the added value of production.

Keywords: traditional ceramics, surface modification function