

文章编号:1000-2278(2013)02-0215-04

无铅透明熔块釉的研究进展

任强 杨元东 陈娟妮 孙志雄

(陕西科技大学材料科学与工程学院 陕西 西安 710021)

摘要

低温透明熔块釉是以骨质瓷为代表的高档日用瓷常用的釉料。随着世界各国对日用陶瓷铅溶出量标准的提高,研发性能优良的低温无铅透明熔块釉是业内科研人员急需解决的难题之一。文章介绍了国内外关于无铅透明熔块釉的研究进展,并提出了无铅透明熔块釉的研发方向。

关键词 无铅 透明 熔块釉

中图分类号:TQ174.4*3 文献标识码:A

0 前言

低温透明熔块釉是以骨质瓷为代表的高档日用瓷常用的釉料。随着世界各国对日用陶瓷铅溶出量标准的提高,研发性能优良的低温无铅透明熔块釉是业内科研人员急需解决的难题之一。从上世纪90年代开始,国内外陶瓷科研工作者为此做了大量的工作,在无铅透明熔块釉的研究和应用方面取得了很多可喜的成绩,骨质瓷为代表的高档日用瓷用低温熔块釉基本实现了无铅化。但是,目前各个瓷区使用的低温熔块釉没有实现标准化,釉的化学组成和各种性能差别较大。无铅釉并不意味着釉中完全不含铅,只是铅含量在标准要求的极低范围内^[1]。按照欧盟相关规定,无铅釉是指按照CHIP2002和CLAW2002的相关规定,铅组分的含量(以PbO计算)占整个釉料干重的百分比小于0.5%,即釉料干重中PbO含量低于0.5%。在传统铅釉的基础上研究无铅釉,主要是无毒的熔剂性原料代替强熔剂性原料氧化铅,任允鹏等^[2]在这方面做了较多的研究,目前常用Li₂O、SrO、ZnO、BaO等来替代氧化铅。

1 国外无铅透明熔块釉研究现状

日本、美国及欧洲的一些发达国家很早就意识到

铅、镉等重金属离子对人体的危害,近年来对日用瓷的铅镉溶出量提出了严格的限制,美国的FDA准则将其规定为3ppm,美国加州政府的65条款规定在0.266ppm以下。国外大的陶瓷企业及科研人员在日用陶瓷釉无铅化的研究方面已有多年的历史,研究多用B₂O₃、Li₂O₃、SrO、BaO、ZnO、MgO等取代PbO,并取得了一定的科研成果和技术突破,如德国DE-GUSSA(德固赛)公司的Summerday和Terra Nova系列产品、英国古信万丰公司的94系列产品、德国BASF(巴斯夫)的SICOCERB系列产品。

日本的S.Yoshida^[3]利用含La₂O₃的硼硅酸盐玻璃研究开发了对人体健康无害的新型无铅熔块釉。当La₂O₃含量>10%(重量)时,熔块本身在800℃呈现出LaBO₃晶相。当La₂O₃含量<0.5%(重量)时,新型熔块的玻璃转化温度保持不变,且与无La₂O₃熔块的转化温度相近。当La₂O₃含量超过1%(重量)时,玻璃转化温度随着La₂O₃含量的增加而直线上升。此外,新型熔块的软化点随着La₂O₃添加量的增加而提高。当Li₂O₃含量<2%(重量)时,添加的La₂O₃对新型熔块的热膨胀系数没有影响。但是,当La₂O₃含量>5%(重量)时,热膨胀系数逐渐增大。耐酸性和抗磨性(维氏硬度)可以通过添加少量的La₂O₃得到改善。含La₂O₃面釉的颜色几乎与通常用的含铅熔块面釉的颜色相似。

Yasuyuki Tokunaga^[4]研究了生产具有良好的光

收稿日期:2012-09-20

基金项目:国家科技支撑计划项目(编号:2011BAE30B);国家大学生创新项目

©1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
通讯联系人:任强 E-mail: reng@sust.edu.cn

泽和抗热震性的无铅熔块釉。获得无铅熔块釉组成 (mol%) $\times 1\%$ 或更多量 SiO_2 、8%~10% Al_2O_3 、0.1%~3% CaO 、0.1%~2% MgO 、2%~5% Li_2O 、1%~4% K_2O 、2%~6% Na_2O 和 10%~15% B_2O_3 ,并研究了性能和各物质含量的关系。无铅熔块釉施于陶瓷并烧结后,测得其 0~400℃ 的热膨胀系数为 $5.76 \times 10^{-6} \sim 7.13 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

2 国内无铅透明熔块釉研究现状

为了满足日趋严格的铅、镉溶出量要求,国内的科研工作者做了大量的尝试及研究,研究出了自己的无铅釉,对我国陶瓷产品的出口及人们的身体健康做出了巨大的贡献。

刘贤纪^[5]等采用多熔块法成功研制了适用于鲁光瓷及骨质瓷的无铅熔块釉。多种熔块复合制釉,可使熔块优点互补,来达到始熔点低、烧成范围宽、膨胀率低和热稳定性好的要求。

王保峰^[6]等用 K_2O 、 SrO 、 Li_2O 替代 PbO 研制成功了骨质瓷用无铅熔块釉,基本保证了釉面的高光泽度、白度和热稳定性,又保证了使用过程中低铅溶出。

在杨少明^[7]的研究中,采用 Li_2O 、 SrO 、 CaF_2 和 ZnO 替代 PbO ,制备出了优质的低温透明釉,该釉的各项指标均满足国家标准和工业生产要求。研究表明, MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 和 SrO 等金属氧化物,假如其中的一种摩尔数超过 0.3mol,也易出现矿物晶体从釉面析出而造成无光。 B_2O_3 是该釉的主要成分,起到降低线膨胀系数和助熔的作用,但超过 0.4mol 时釉层易出现分相现象,造成失透。

高档日用瓷用无铅釉的研制方面,施建球^[8]等做了相关的研究。通过选用较高纯度的原料,制备了釉烧周期为 2h、釉烧温度为 1090℃ 的低温无铅熔块釉。相比于国内其他无铅熔块釉配方,用硼酸代替硼砂,减少了釉面针孔的数量,将碳酸锶的用量控制在 10% 左右,可以保证釉面的光泽度、强度和弹性。研究还发现,碳酸钡的加入有利于提高釉的折射率,增加光泽,但碳酸钡不能用量过多,否则将变成无光釉。用量应控制在 4% 左右。大部分钡化合物有毒性,在使用中必须控制。氧化锌可以改善釉的光泽,可提高釉面白度, (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

用量过多会出现乳浊性,有时会形成结晶釉,用量不应超过 10%。加入锂辉石,使釉料的熔融温度降低,光泽度提高,耐酸性能变好。

吴建青^[9-10]等研究了无铅熔块釉中添加 CeO_2 、 Li_2O 和 ZrO_2 等对其熔融温度范围、热膨胀系数、弯曲强度及化学稳定性的影响,获得了一种低温高强的熔块。 CeO_2 可降低熔块的始融温度,提高熔融温度,拓宽熔融温度范围。添加 ZrO_2 和 CeO_2 可提高试样的化学稳定性。复合使用 CeO_2 、 ZrO_2 通过第二相弥散增韧增强能显著提高试样的弯曲强度。为了制备出低温高强熔块釉,研究了在无铅熔块釉基础上,添加纳米 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 ZnO 对其抗弯强度、维氏硬度及化学稳定性的影响。外加的纳米氧化铝等可使无铅熔块抗弯强度提高 30%,化学稳定性提高 60%~80%,硬度提高 10% 左右。

杨金萍^[11]等采用高温熔融法用 LiO 、 SrO 、 B_2O_3 等复合熔剂,制备出适于精陶低温快烧工艺的无铅熔块釉。该精陶釉不仅膨胀系数合理与坯体达到良好的匹配,坯釉结合良好,而且光泽度高,热稳定好,适于丰富的釉下装饰,具有良好的推广应用前景。

周忠华^[12]研制出了在釉烧温度为 1150℃ 的低温二次烧成无铅熔块釉。无铅熔块釉所用熔块是用高岭土、石灰石、菱镁矿、碳酸锂、碳酸钾、碳酸钠、硼酸、硅粉等,具有原料成本低等优点。陈瑞军^[13]等人研究出了始熔温度为 950℃,熔融温度范围约 50℃ 的低温无铅熔块釉。

江苏拜富色釉料有限公司,历时 3 年自主开发出高性能无铅无镉透明熔块,其综合性能指标达到国际水平,配方先进,属国内首创,填补了国内空白,打破了同类产品原来全部依赖从国外进口的被动局面,达到了绿色产品的标准。项目产品无铅无镉透明熔块釉于 2005 年 1 月获得了国家发明专利。范盘华等^[14]的文章“无铅无镉透明熔块的开发与应用”,报道研制的釉在无铅毒的基础上避免了氧化锌对部分含钴色料、铬锡红和棕色系列的颜料不良影响,釉烧温度为 1120℃,烧成周期为 3.5h,无铅无镉釉与英国某公司无铅釉相比,釉面光亮度、白度相似,而烧成适应范围更宽,高温粘度低,其性能超过英国釉。该釉与素坯结合良好,釉面光亮平整,外观效果超过大生产使用的有铅釉,对中试产品检测其理化指标:铅镉溶出量为

0,白度为 85°,光泽度为 105° 热稳定性 180~200℃通过。

张垠等^[15]进行了骨质瓷用高耐酸耐碱性无铅熔块釉的研究,结论为:(1)通过氧化物的合理选用和配比,获得了一种坯釉匹配良好,釉面质量高,耐酸碱性强的适合于骨质瓷的无铅熔块釉;(2) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.5$ ($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$)/($\text{RO}+\text{R}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$)=2.5 时,不仅釉面外观质量好,且耐酸碱性、坯釉适应性、热稳定性也非常好;(3)配方中引入较高的 B_2O_3 和碱金属以及中间体 ZrO_2 和 Al_2O_3 ,提高釉的弹性,获得良好的热稳定性;(4)组成配比中选用了耐酸性极强的 TiO_2 和 B_2O_3 ,提高 SiO_2 、 Al_2O_3 和 B_2O_3 ,减少二价金属氧化物的使用,使产品获得高的耐酸碱性。

曹春娥^[16]等研制的低温透明熔块基釉,铅、镉、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,所得基釉对单一着色金属氧化物 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 CoO 、 NiO 的呈色纯正,鲜艳明快,光泽度高。基釉熔融温度范围宽,为 730~900℃,釉面显微硬度较高,为 460~560kg/mm²,成熟温度为 1050~1100℃。

经过近 20 年的努力低温无铅釉的研究在国内已取得突破性进展。河北唐山的红玫瑰、山东淄博华光、山东硅苑科技等均相应研制出自己的无铅熔块釉,满足了骨质瓷等高档日用瓷使用,并且实现了工业化生产。

3 无铅透明熔块釉发展方向

近年来,在业内科技人员的共同努力下我国的低温透明熔块釉基本实现了无铅化,但是总体的质量水平与国外先进水平还是有一定的差距,普遍存在的问题主要是釉面硬度低和生产成本高。所以,未来无铅透明熔块釉的研发将有可能朝着以下两个方向发展:

(1)提高釉面硬度

釉面硬度的大小决定了产品耐磨性的优劣,目前生产的低温无铅透明熔块釉的硬度一般为 5000~5600MPa,难以满足西餐餐具等对釉面硬度有较高要求的产品性能要求。通过化学组成优化组合、颗粒弥散复合等现代玻璃强化技术,有望进一步提高低温无铅透明熔块釉的硬度。

(2)降低生产成本

降低生产成本的途径主要有二,首先,是通过采用廉价的天然矿物原料代替化工原料,如用硼钙石代替硼酸或硼砂,含锂矿物代替碳酸锂等;其次是降低加工成本,如搞好窑炉保温节约能源,利用纳米技术降低熔块的熔制温度等。

参考文献

- 1 翟新刚.无铅釉在高档日用瓷种的应用.陶瓷科学与艺术,2006,40(3):15~17
- 2 任允鹏,殷书建,王磊等.无铅熔块釉.中国陶瓷工业,2007,14(2):33~36
- 3 YOSHIDA S, TSUTSUMI Y.(刘树青译) 面釉无铅熔块的性能.河北陶瓷,1993(4):9~12
- 4 TOKUNAGA Y. Lead-free frit glaze. United States Patent: 5,362,687, Nov. 8, 1994
- 5 刘贤纪,樊震坤,肖海波等.高级日用细瓷无铅熔块釉的研究.山东陶瓷,1996,46(1):3~7
- 6 王保峰,张伟,吴从若等.骨质瓷无铅熔块釉的研究.中国陶瓷,2000,36(4):30~32
- 7 杨少明.低温无铅透明釉的研究.华侨大学学报,2000,21(1):66~70
- 8 施建球,邵明梁,王晨等.高档日用瓷用无铅釉的研制.陶瓷科学与艺术,2004,38(2):28~30
- 9 吴建青,辛崇飞,杨金萍等.添加 CeO_2 、 Li_2O 和 ZrO_2 对无铅熔块性能的改善.华南理工大学学报,2005,33(10):1~4
- 10 辛崇飞,吴建青,杨金萍.纳米 Al_2O_3 、 ZnO 、 CeO_2 、 ZrO_2 对低温无铅熔块性能的影响.中国陶瓷,2005,41(4):8~11
- 11 杨金萍,王静,沈毅.低温快烧无铅精陶釉的研制.中国陶瓷工业,2006,13(4):10~13
- 12 周忠华.性能优异的无铅熔块釉.江苏陶瓷,2010,43(1):37~38
- 13 陈瑞军,张文丽.低温无铅熔块釉配方试验研究.唐山学院学报,2009,22(6):25~27
- 14 范盘华,徐和良.无铅无铅透明熔块的开发与应用.陶瓷,2006,34~36
- 15 张垠,孔德双,陶亚秋等.骨质瓷用高耐酸耐碱性无铅熔块釉的研究.中国陶瓷,2010,46(7):67~70
- 16 曹春娥,沈华荣,熊春华等.无铅无镉无铅低镁低温透明色釉的研制.陶瓷学报,2001,22(3):165~169

The Research Progress of Lead-Free Transparent Fritted Glaze

REN Qiang YANG Yuandong CHEN Juanni SUN Zhixiong

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

Abstract

Low-temperature transparent fritted glaze is frequently used for high-grade household porcelain, especially bone china. With the rise of the lead dissolubility standard for household porcelain, one of the urgent needs for the researchers is to develop and produce better low-temperature, lead-free transparent fritted glaze. This paper introduces the research progress of the lead-free transparent fritted glaze both in China and abroad, and puts forward the research direction of lead-free transparent fritted glaze.

Key words lead-free; transparent; fritted glaze