

文章编号:1000-2278(2010)02-0326-05

金色云母珠光颜料在建筑陶瓷的应用

董伟霞 包启富

(景德镇陶瓷学院材料与工程学院,景德镇 333001)

摘要

通过把金黄色云母珠光颜料分散在四种陶瓷熔块釉中,研究了云母珠光颜料在建筑陶瓷釉面砖装饰的呈色和光泽效果。利用XRD衍射仪、测色仪等仪器对所制备的仿金陶瓷釉面进行了性能表征。结果表明:当金黄色锂云母珠光颜料为15wt%时,被装饰的釉面随着温度升高到900℃快烧时,都呈现较强的金色光泽,但随着温度的继续升高或烧成周期的延长,都会导致金色光泽减弱。通过XRD分析表明,这主要是由于锐钛矿向金红相转化和锂云母相向钾长石相转化所致。该颜料的研制有望替代昂贵的金属装饰。

关键词:金色;云母珠光颜料;陶瓷应用;工艺性能

中图分类号:TQ174.4+3 文献标识码:A

1 前言

珠光颜料是指在薄片状基质表面包覆一层到多层氧化物膜,利用薄膜光反射干涉原理,而产生出珍珠般柔和光泽的新型高技术颜料^[1]。珠光颜料具有多种色彩效应,如珠光效应、金属闪光效应、随角易色效应、色彩转移效应、附加色彩效应等^[2],在高级轿车面漆、油墨印刷、陶瓷、橡胶、储罐、集装箱、铁路桥梁、船舶涂料、军事装备伪装涂层等领域得到了广泛的应用^[3]。当前,仿金珠光陶瓷颜料正在由日用陶瓷产品装饰向建筑卫生陶瓷装饰发展,国际建筑卫生陶瓷产品也越来越多地采用仿金珠光陶瓷颜料进行装饰,成为一种新流行色与装饰新趋势,而且最有希望成为下一代大范围采用的装饰色料种类。如许多建筑卫生陶瓷产品采用金色文饰、图案及边线等,不仅能够表现出产品的华贵感,也使环境形成金碧辉煌的氛围,富有现代的气息。基于国内在建筑卫生陶瓷用仿金珠光陶瓷颜料开发和研究的报道几乎没有,本项目采用自制的仿金珠光颜料,初步探讨了珠光颜料在建筑陶瓷装饰中的应用,通过改变熔块的化学组成

及工艺因素来探讨金黄色珠光颜料对陶瓷釉面砖装饰效果的影响。

2 实验过程与方法

2.1 金黄色颜料的制备

采用加碱中和法合成了仿金珠光颜料。云母珠光颜料的金黄色,一般是通过涂覆 Fe_2O_3 膜来实现,其反应条件基本同 Fe_2O_3 型红色云母珠光颜料的制备^[6]。则是将烘干的样品重新制5%的悬浮液,调节溶液pH在3.5~4.0之间。以然后缓慢加入一定量的 FeSO_4 溶液,同时加入10 Wt%的NaOH溶液,以保证溶液pH值稳定在3.5~4.0之间,约0.5h后包膜反应结束,将反应溶液陈化1h,过滤洗涤烘干,于800~900℃煅烧1h即可获得黄色云母珠光颜料。其金黄色的XRD衍射图谱如图1。

2.2 釉用原料

选取四种应用于建筑地砖不同的熔块釉对金黄色颜料进行试验,其熔块釉的化学组成如表1。

在辊道窑中快速烧成,其烧成周期为60分钟,在700~1150℃下烧成。

收稿日期:2009-12-17

通讯联系人:董伟霞, E-mail: weixia_dong@sina.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

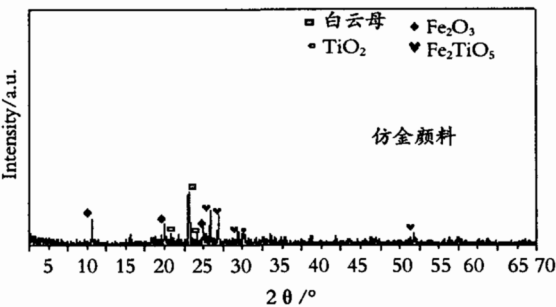


图 1 仿金颜料的 XRD 颜色图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of gold pigments

2.3 性能测试分析

用测色仪测定三种颜料的 CIE 颜色参数如下：
 L^* = 白度(100) ,黑色(0) a^* = 红度值(+) ,绿色值(-) b^* = 黄度值(+) ,蓝度值(-) 。同时引入珍珠光泽度 PI 参数(2° 和 10°)如关系式(1) ,MI 是表示在不同光源的照射下颜色变化值(相同角度 10°) 如关系式(2)。

$$PI = \sqrt{(\Delta L_{10}^* - \Delta L_2^*)^2 + (\Delta a_{10}^* - \Delta a_2^*)^2 + (\Delta b_{10}^* - \Delta b_2^*)^2}$$
 (1)

$$MI = \sqrt{(\Delta L_{65}^* - \Delta L_A^*)^2 + (\Delta a_{65}^* - \Delta a_A^*)^2 + (\Delta b_{65}^* - \Delta b_A^*)^2}$$
 (2)

XRD 测试采用德国 Bruker D8- Advance 型 X 射线衍射仪来观察晶体的结构和相组成。

3 实验结果与分析

3.1 珠光颜料在不同熔块釉中的应用

由于其四种陶瓷熔块的化学组成不同 ,因此需在不同的烧成温度下才会出现相类似的金黄色珍珠光

泽 ,通过试验发现 ,该仿金珠光颜料只有在低于 1000°C 烧成下 ,其珠光效果才会产生。随着烧成温度的继续升高 ,其珠光效果消失 ,当在高温 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 煅烧时 ,釉面装饰呈现比较纯正的金黄色。这是因为当烧成温度过高时容易造成着色氧化物的分解 ,造成包膜的破坏 ,因而造成了产物折射率的降低 ,同时降低了产品的珠光效果 ,烧成温度过低时 ,包膜的晶体结晶效果不能达到最高点 ,造成着色氧化物未完全结晶 ,有杂质色素沉积 ,同样影响了产品的珠光效果及着色效果 ,并且产物不稳定容易变色。

图 2 是仿金颜料在四种熔块中的颜色参数值与烧成温度的关系。从图 2 可知 ,仿金云母珠光颜料在 R1 和 R2 熔块中装饰陶瓷釉面砖的温度范围是 $900\sim 1150^\circ\text{C}$,而在 R4 熔块中的温度却大幅度下降 ,只有在 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 珍珠光泽才会产生。并且从图中可知 ,仿金颜料在熔块 R1、R2 和 R4 中的颜色参数值变化呈现如下趋势 :随着温度的升高 ,PI 珠光效果和金黄色效果指数明显下降(b^*) ,相反地 ,出较佳的金黄色珠光效果。随着温度的继续升高 ,金黄色珠光效果逐渐减弱 ,其原因可能是锂云母金属包覆层被分解 ,该可见光波长被吸收 ,从而导致黄色呈现下降趋势^[4]。

通过引入珠光颜料后 ,在透明釉中悬浮着的微粒引起了光的漫反射 ,从而改变了珠光颜料的颜色和不同角度的珠光效应。随着温度升高 ,在 900°C 黄色调逐渐变深即可能是由以下几个因素所致 :一方面是由于锐钛矿相向金红石相的转化 ,由于 $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$ 金属自由基中心转化 ,吸收了紫色光谱从而导致黄色调加深。另一方面可能是氧化铁的分解促使铁进入了玻璃相 Fe^{3+} 更加有效吸收对蓝光 ,被赤铁矿包覆的仿金颜料 ,从而呈现出金黄色效果^[4]。

图 3 是在低温慢速烧成和高温快烧烧成下添加

表 1 熔块釉的化学组成

Tab.1 Main chemical and physical features of frit glazes

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PbO	BaO
熔块 1	70.46	6.14	0.5	<0.1	11.7	5.2	2.0	1.0	5.5	<0.1
熔块 2	63.65	3.25	7.9	1.1	8.9	4.1	2.0	5.0	2.7	1.4
熔块 3	71.89	2.41	2.9	0.2	11.8	3.9	1.4	2.5	0.2	2.8
熔块 4	51.00	2.20	2.5	0.3	19.8	7.0	1.2	6.0	0.8	9.2

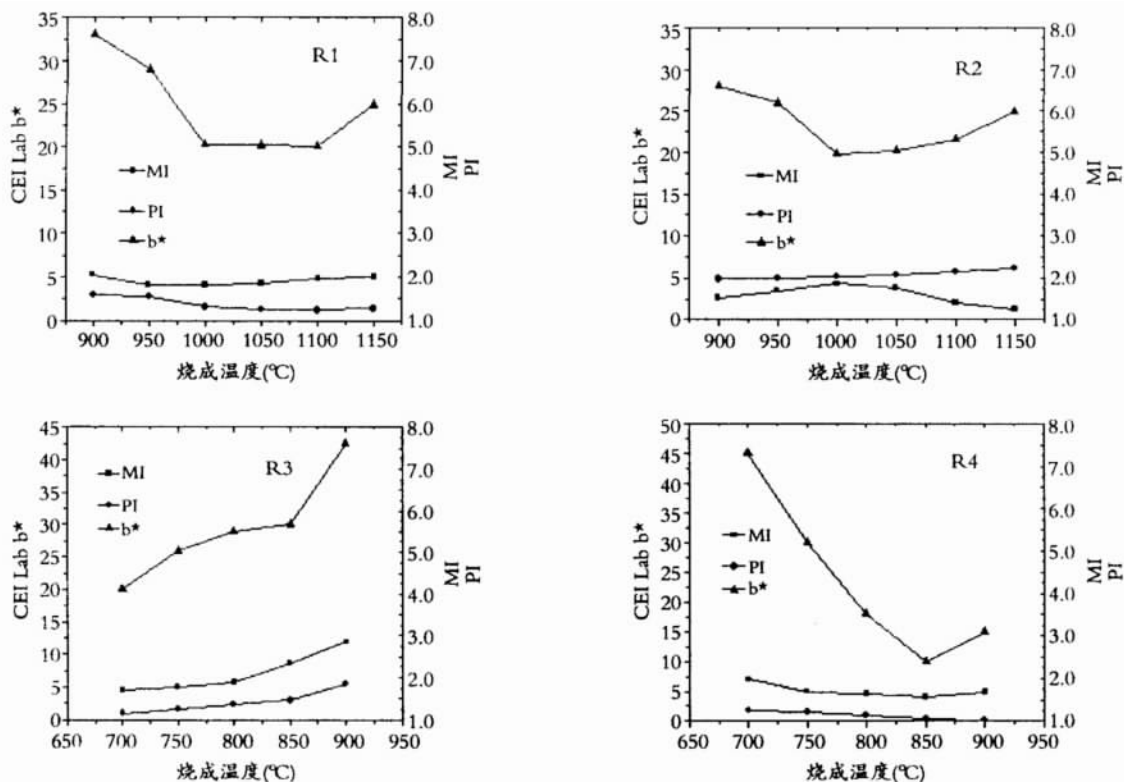


图 2 仿金颜料在四种熔块中的颜色参数值与烧成温度的关系

Fig.2 Relationship between the colorimetric parameters of the prepared gold pigments in four frit glazes and their firing different temperatures (°C).
(Pearlescence Index PI; Metamerism Index, MI; CIE Lab b*)

15wt%的珠光颜料在熔块 R3 装饰釉面的 XRD 衍射图。从图 3 中可知,在低温慢速烧成和高温快烧都会有锂云母和锐钛矿相的生成,高温快烧或者低温慢烧都会促进锐钛矿相向金红石相的转化和白云母向钾长石的转化。从图 3 高温快烧中可以看到有大量的钾长石存在,这可能是发生了如(3)的化学反应所致。该化学反应方程式如下:



3.2 工艺因素对仿金颜料在建筑陶瓷釉面砖应用的影响

3.2.1 珠光颜料在釉中的分散与取向

如果珠光颜料在颜料中的排列杂乱无序,根本就不可能产生效果,最多只看到一些闪亮的微粒。因此和普通颜料一样,珠光颜料也必须进行充分分散,使其在釉中呈规则的平行分布。珠光颜料的定向过程是通过片晶在基质中位置的移动而自动完成的,一般不需采取定向措施。同时球磨很可能破坏颜料的结构

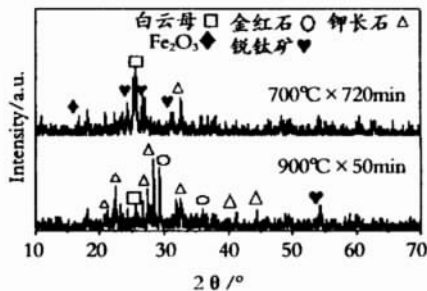


图 3 低温慢速烧成和高温快烧烧成下添加 15wt%的珠光颜料在 R3 熔块釉的 XRD 衍射图

Fig.3 X-ray diffraction pattern of the glassy coatings obtained by slow low fire and fast high fire of the mixture of 15 wt% pearlescent pigment and frit R3

稳定性,因此只需要把珠光颜料加入釉料中轻微研磨即可。图 4 为仿金颜料的分散与取向的示意图。

3.2.2 釉层厚度对珠光颜料呈色性能的影响

通过图 5 可以发现, B 釉层中珠光颜料浓度与 A

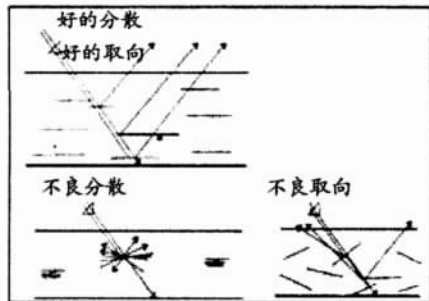


图 4 仿金珠光颜料在釉中的分散与取向的示意图

Fig.4 Dispersion and orientation of gold pearlescent pigments

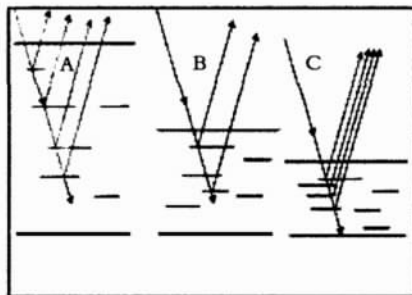


图 5 珠光效果与釉层厚度的关系

Fig.5 Relationship of pearlescent lustre and glaze thickness pearlescent pigments

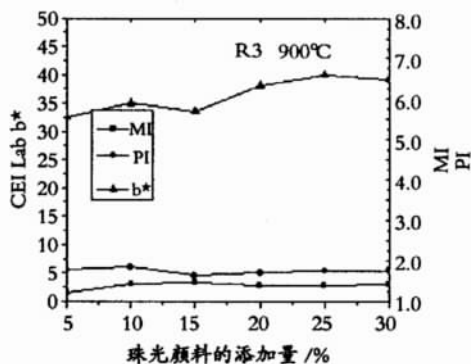


图 6 仿金颜料在熔块 R3 的添加量与釉面颜色参数值的变化

Fig.6 Colorimetric parameters of the glassy coating obtained by adding increasing amounts of gold pigment to the frit R3 and firing at 900 °C (Pearlescence Index, PI; Metamerism Index, MI; CIE Lab b*)

釉层一样,但 B 的厚度比 A 小,故珠光效果比 A 弱; C 釉层厚度虽小于 A 釉层,但可通过增加珠光颜料的浓度来增加珠光强度已获得与 A 釉层一样的珠光效果。因此,随着釉层厚度的增加,对于相同浓度珠光颜料来讲,其珠光效果也随之增加,但考虑到坯釉适应性问题,釉层太厚,容易产生起泡、发沸现象,但釉层太薄又很难产生珠光效果,因此在本实验中为使釉层厚度适中,通过增加珠光颜料的浓度即提高颜料含量以获得与 A 一样的珠光效果。当釉层厚度 0.6~0.8mm,其釉面呈色效果最佳。

3.2.3 珠光颜料加入量对釉面呈色效果的影响

从图 6 可知,当烧成温度在 900℃时,随着金黄色珠光颜料含量增加,珍珠光泽和金黄色效果快速增

加,当珠光颜料含量为 15wt%,珍珠光泽和金黄色效果最佳,随着珠光颜料的继续增加,珠光效果和金黄色效果并未发生明显变化,各参数平均变化值:珍珠光泽值 3.2,颜色参数平均值达到 37.5 b* 和 6.2 MI。

4 结 论

(1)该金黄色珠光颜料在温度 800~1000℃下可装饰低温快烧的陶瓷釉面砖,有望代替昂贵的贵金属装饰。

(2)当珠光颜料含量在 15wt%时和釉层厚度 0.6~0.8mm,其釉面呈色效果最佳,随着珠光颜料含量的继续增加,并不会显著改善釉面呈色和珠光效果。

(3)随着烧成温度的升高,珠光光泽逐渐减弱以至消失主要是由于锐钛矿相与金红石相的转化和白云母向钾长石相的转化所致,同时坯釉适应性问题也是关键的影响因素之一。

参 考 文 献

- 唐安平,殷钢城,杨惠乐.包核法制备钒酸铋颜料的研究.涂料工业,2004,34(10):8~10
- 张高科,雷绍民.金色云母珠光颜料研制.非金属矿,2002,25(1):25~26
- 高春华,黄新友.云母钛电光颜料的制备及应用.江苏大学学报(自然科学版),2002,23(2):78~82
- Marfunin A S. Physics of minerals and inorganic materials. An introduction. Berlin: Springer-Verlag, 1979
- 彭同江,宋功保,刘福生等.国内外云母电光颜料的生研究

进展.中国非金属矿工业导刊,2000,(5):52~56

application of mica titania pearlescent pigments. Dyes and

6 Patricia M. Tenorio Cavalcante, Michele Dondi, et al. Ceramic

Pigments, 2007, 74: 1~8

APPLICATION OF MICA TITANIA PEARLESCENT PIGMENTS TO ARCHITECTURAL CERAMICS

Dong Weixia Bao Qifu

(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001)

Abstract

In this work, special-effect pigments with gold luster for the decoration of ceramic tiles was developed and then their color and luster on ceramic tiles were observed by having them added to four ceramic coatings and then fired in a wide range of temperatures. Their technological behavior was assessed by determining their phase composition (XRD) and their colorimetric parameters. Results indicate that the samples with the addition of 15wt% mica titania pigments, are increasingly better with gold luster in ceramic glaze with the firing temperature going up to 900 C, and deterioration of their optical properties is due to anatase-to-rutile and muscovite-to-feldspar transformations occurring at a higher temperature or after a longer firing cycle. XRD patterns show these pigments can replace expensive precious metals lustres.

Keywords gold pigment, ceramic applications, technological properties