

文章编号 :1000-2278(2010)03-0475-05

## 固相法制备硅铁红陶瓷色料

黄丽群 彭文 王艳香

(景德镇陶瓷学院,景德镇 333403)

### 摘要

以  $\text{SiO}_2$  为包裹相,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为发色剂,采用固相法制备了硅铁红陶瓷颜料。考察了  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  质量比、铁源、煅烧温度、矿化剂以及助色剂等对色料的影响。采用 XRD 仪、扫描电镜和色度测量仪等分析手段对色料进行了表征。结果表明  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=85/15$ (质量比)时色料红度值最大,煅烧温度  $1100^\circ\text{C}$  最佳,以硝酸铁制备的色料红度值达到 22.31,以加入 3% 的复合矿化剂  $\text{Na}_2\text{SiF}_6\cdot\text{LiF}=2:1$ (质量比)效果最好,不同的助色剂对色料的影响不同,其中以  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  为助色剂的效果最好。

关键词 固相法,硅铁红,陶瓷色料

中图分类号:TQ174.4 文献标识码:A

## 1 前言

红色陶瓷颜料无论是用于陶瓷彩饰,还是作为陶瓷釉用或坯用色剂都是陶瓷装饰艺术不可缺少的重要着色剂,因此红色陶瓷颜料一直是陶瓷工作者的研究重点。包裹型硅铁红陶瓷颜料呈色稳定,颜色鲜艳,  $1200^\circ\text{C}$  下仍能稳定存在,高温稳定性好,在坯或釉中能呈现出美丽的装饰效果,目前在国内的高档建筑玻化砖上得到了广泛应用<sup>[1-3]</sup>。但是对于未经包裹铁氧化物陶瓷色料在高温下呈色很不稳定,这是因为在温度高于  $1000^\circ\text{C}$  会发生反应( $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ),从而使红色丧失殆尽<sup>[4]</sup>。包裹型硅铁红陶瓷颜料的包裹机理与锆铁红色料类似,包裹相为  $\text{SiO}_2$  而不是  $\text{ZrSiO}_4$ ,利用  $\text{SiO}_2$  微晶相和  $\text{SiO}_2$  玻璃相对着色剂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  进行包裹,从而起到高温稳定作用<sup>[4]</sup>。对锆基色料的合成工艺、呈色影响因素等方面的研究趋于成熟。相比较对非锆基色料的研究进展较缓慢,特别是用量大的非锆基础坯用色料几乎没有多少新进展,同时由于  $\text{SiO}_2$  资源远比  $\text{ZrSiO}_3$  丰富,且价格低廉,所以对  $\text{SiO}_2$  包裹型新型色料的开发具有较大的经济和实用价值。

目前国内外学者对硅铁红色料的研究主要集中在考察  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  比、煅烧温度、球磨细度等对色料

的影响,在其他方面的探索报道较少。

本文在考察  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  比和煅烧温度对色料的影响基础上,还探讨了铁源、矿化剂、外加助剂多个因素对色料的影响。

## 2 实验

### 2.1 实验用药品及原料

硅微粉(2000目,化学纯化工原料),LiF(化学纯), $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、盐酸(36%)、NaF 等均为分析纯化学试剂。

### 2.2 样品制备

(1)硅源的引入方式:以硅微粉(2000目)作为颜料中包裹相  $\text{SiO}_2$  的引入源。

(2)铁源的引入方式:分别以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  作为硅铁红颜料中发色剂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的引入源。

(3)将各种氧化硅原料、氧化铁原料和矿化剂等按照不同配比配料,用变频行星式球磨机球磨均匀,过 325 目筛,将混合料在  $90^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 12h,可得浅黄色或浅红色前驱物粉末,干燥后的前驱物粉末分别在  $1000^\circ\text{C}$ 、 $1050^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$  和  $1180^\circ\text{C}$  煅烧 3h,经过酸洗和水洗,过 200 目筛,制得样品。

收稿日期 2010-05-12

通讯联系人:黄丽群, E-mail:hlq9832@126.com

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

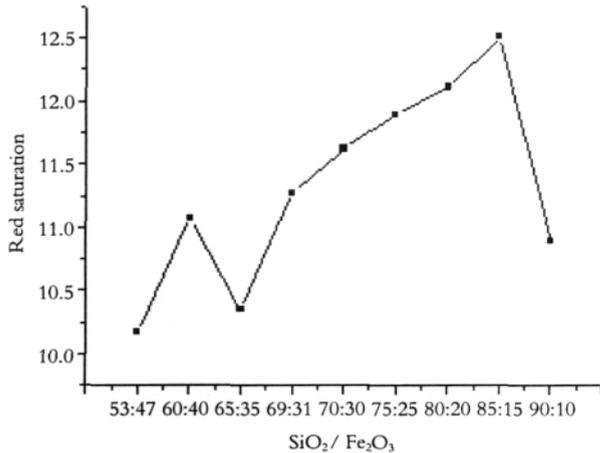


图1 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量比对色料红度值的影响  
Fig.1 Effect of SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mass ratio on red saturation of the pigments

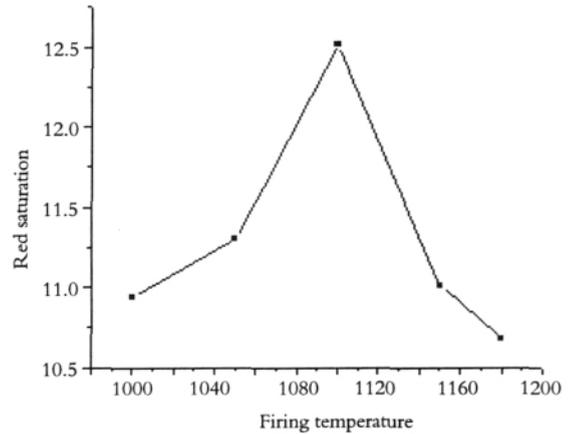


图2 煅烧温度对红度值的影响  
Fig.2 Effect of firing temperature on red saturation of the pigments

### 2.3 样品表征

采用北京康光光电子联合公司生产的 SP-1000 型色度仪对色料的色度参数进行测定；采用 D8Advance 型 X-射线仪对色料进行晶相组成分析；采用型号为 KYKY-1000B 扫描电子显微镜(SEM)观察色料的显微形貌。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量比对色料呈色的影响

图1为外加质量比为3%的CaCl<sub>2</sub>矿化剂、煅烧温度为1100℃、保温3小时的条件下,不同SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量比与色料红度值关系。可见当SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量比小于85/15以前,色料红度值随硅铁比增大而逐步升高。这是因为随着硅铁比的增加,色料中SiO<sub>2</sub>含量相对增加,发色物质Fe<sup>3+</sup>的相对含量减少,有利于SiO<sub>2</sub>对Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的充分包裹,阻止了部分Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在高温下分解:Fe<sup>3+</sup>+e→Fe<sup>2+</sup>(高于1000℃),从而红度值逐渐增加;当SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量比大于85/15,色料红度随硅铁比增大而降低,这是因为随着硅铁比的增加,色料中发色物质Fe<sup>3+</sup>的相对含量减少。

### 3.2 煅烧温度对色料呈色的影响

硅铁红色料的包裹机理是利用石英颗粒在573℃左右发生晶型转变,产生0.82%的体积效应,从而产生微裂纹,着色剂Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>渗透到微裂纹之中,随着

煅烧温度的提高,石英颗粒表面逐渐玻化形成玻化膜,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>向微裂纹、玻化膜和颗粒间隙中迁移扩散,进而被包裹形成包裹色料<sup>[5]</sup>。固定实验条件SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量比为85:15,外加3%CaCl<sub>2</sub>为矿化剂,考察煅烧温度对红度值的影响如图2。从图2中可以看出,随着煅烧温度的上升,色料红度逐渐升高,经过一最高点再降低。这是因为随着煅烧温度的升高,有助于石英颗粒表面逐渐玻化形成玻化膜。但当温度超过1100℃后,氧化铁会与超细的活性高的SiO<sub>2</sub>反应生成硅酸亚铁,从而降低了色料红度值。

### 3.3 铁源对色料红度的影响

利用多数铁盐在高温下能分解生成三氧化二铁,可以做为着色氧化物<sup>[6]</sup>。固定实验条件为SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量比为85:15,外加3%CaCl<sub>2</sub>为矿化剂,煅烧温度1100℃,保温3小时,考察铁源对红度值的影响,结果如表1。分析其原因为:硝酸铁Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>在600~700℃<sup>[7]</sup>发生分解:



由于产生大量的NO<sub>2</sub>气体和氧气,一方面提供了氧化环境,另一方面起到搅拌的作用,可以让硅铁混合物在反应过程中更好的混合,导致红度值有较大提高。

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O在500℃左右分解形成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,分散度差,颗粒较大,因此合成的色料包裹Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>少,呈色效果差。FeCl<sub>3</sub>在317℃沸腾,部分分解,在100℃

表 1 铁源对红度值的影响

Tab.1 Effect of Iron source on red saturation of the pigments

铁源	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	FeCl <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
红度值 a	12.51	22.31	9.30	12.30	8.27

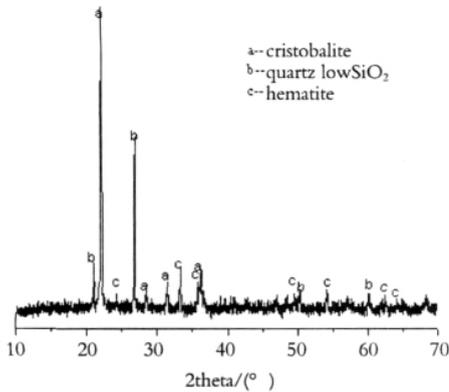


图 3 硝酸铁为铁源色料的 XRD 图

Fig.3 The XRD patterns of the sample using Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O as the source of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

已经显著挥发,着色力差,红度值低。由表 1 可看出 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 作为铁源更好,该样品的 XRD 图谱如图 3 X 射线衍射分析表明,合成的包裹铁红色料由赤铁矿、方石英和 β - 石英组成。

### 3.4 矿化剂对色料红度的影响

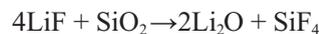
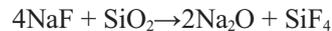
SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量比为 85:15,外加 3%矿化剂,煅烧温度 1100℃,保温 3 小时,各种矿化剂与色料红度的关系如表 2。

在陶瓷色料的制备中加入矿化剂可在较低温度下促进液相产生,或降低液相粘度,加速扩散作用,从

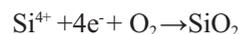
而促进固相反应的进行,也可能与反应物或反应物之一形成固溶体,或形成中间化合物,使反应物晶格活化,从而促使结晶中心的形成或加速晶体生长。由于矿化剂种类不同,有时还可能影响到反应产物的晶格结构和性质。矿化剂种类不同,促进色料合成的机制也不同。从表 2 看出,其中以复合矿化剂 2NaSiF<sub>6</sub>:1LiF 效果最好,这是因为 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 在 300℃ 以上有下列分解反应:



而且 NaF 和 LiF 分别与 SiO<sub>2</sub> 发生下列反应:



生成的气体 SiF<sub>4</sub> 沸点很低(90℃),在反应物空隙间扩散,也可发生分解反应:



生成 SiO<sub>2</sub> 活性高可以对铁源进行包裹,因此有利于包裹和红度值增加。

### 3.5 助剂对色料红度的影响

在陶瓷色料中,稀土元素化合物常作为着色剂或助色剂,可使色料色彩鲜艳、稳定,高温性能好和呈色均匀。本实验以 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量比为 85:15,外加 3%矿化剂和 1%的助剂,煅烧温度 1100℃,保温 3 小

表 2 矿化剂对色料红度的影响

Tab.2 Effect of mineralizers on red saturation of the pigments

矿化剂	NaF	CaCl <sub>2</sub>	硼砂	LiF	NaSiF <sub>6</sub>	2NaSiF <sub>6</sub> :1LiF
红度值 a	7.41	12.51	12.10	8.63	12.74	14.28

表 3 助剂对色料红度的影响

Tab.3 Effect of mineralizers on red saturation of the pigments

助剂	无	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
红度值 a	12.51	15.30	10.16	18.37

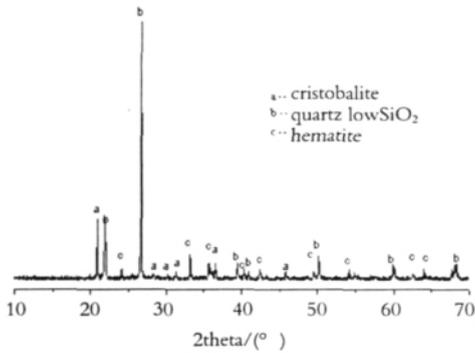
图4  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  为助色剂色料的 XRD 图

Fig.4 The XRD pattern of the sample using  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  as the coloring aid

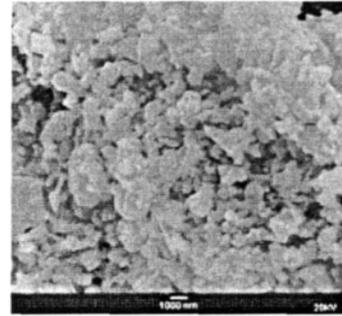
图5  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  为助色剂色料的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of the sample using  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  as the coloring aid

时,考察各种助剂与色料红度的关系(如表3),其中以  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  助色效果好。

硫酸高铈在  $1250\sim 1270^\circ\text{C}$  分解成  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  助色作用不显著,可能是在煅烧色料的温度下不能分解所致。而硝酸镧在  $126^\circ\text{C}$  左右分解生成  $\text{La}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup>,对色料的红度值有较大提高,并且能使色料颜色更鲜艳。以  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  为助色剂的样品的 XRD 图谱和 SEM 图分别见图4和图5。X射线衍射分析表明,合成的包裹铁红色料由赤铁矿、 $\beta$ -石英和方石英晶相组成。从 SEM 照片可知,色料呈现不规则外形,粒度分布较均匀,粒径约为  $1\mu\text{m}$ 。

## 4 结论

色料的红度值随  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  质量比增大呈现增大的趋势,以  $\text{SiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3=85:15$  时出现最大值,超过此值时红度下降,色料的红度值与煅烧温度的变化关系曲线是单峰曲线,在  $1100^\circ\text{C}$  最佳;用不同铁盐制备的色料的红度值有显著的变化,其中用  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  制备的色料红度值达到 22.31;不同的矿化剂和助色剂对色料的红度值也有较明显的影响,以外加

3%复合矿化剂  $2\text{NaSiF}_6:1\text{LiF}$  (质量比)和 1%的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  为助色剂的色料发色效果最好。

## 参考文献

- 1 俞康泰,彭长琪,张勇等.硅铁红色料包裹机理的研究.陶瓷,2000,(3):23~6
- 2 黄剑锋,曹丽云,杨军顺等.活性氧化硅烧结法制备硅铁红陶瓷颜料.装饰装修材料,2004,(3):43~46
- 3 曹丽云,黄剑锋,杨军顺等.超声共沉淀法制备硅铁红陶瓷颜料.中国陶瓷工业,2004,(1):1~5
- 4 俞康泰,张勇.对硅铁红色料中穆斯堡尔谱研究.陶瓷学报,1999,20(3):123~126
- 5 田高,俞康泰.包裹色料的研究.武汉理工大学学报.2003,2:20~23
- 6 D. Niznansky, N. Viart and J. L. Rehspringer. Nanocomposites  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -preparation by sol-gel method and physical properties. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 8: 615~618
- 7 大连理工大学无机化学教研室.无机化学(第五版).北京:高等教育出版社,2005
- 8 丁彤,于秋华,马智等.中国化工产品大全(上卷)/第三版.北京:化学工业出版社,2005

# PREPARATION OF SILICON-IRON-PEACH CERAMIC PIGMENT BY SOLID-PHASE METHOD

*Huang Liquan Peng Wen Wang Yanxiang*  
(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403)

## Abstract

Silicon-iron-peach ceramic pigment was fabricated by solid-phase method, using  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as raw materials. The influence of  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  mass ratio,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sources, calcining temperatures, mineralizers and coloring aids on the color of the obtained pigments were systematically investigated. The as-prepared samples were characterized by XRD, colorimeter and SEM. Experimental results show that the red  $a$ -value is 12.51, when the  $\text{SiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$  (mass ratio) was 85:15. The optimum firing temperature was  $1100^\circ\text{C}$ . The red  $a$ -value is 22.31 with  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as the source of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The mixture of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{LiF}$  to the mass ratio of 2:1 is the most effective mineralizer.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  is more beneficial to improving the red  $a$ -value of the pigments.

**Keywords** solid-phase method, silicon-iron-peach, ceramic pigment