

高镁瓷工艺特性研究和应用

王虎苗

(绍兴瓷厂)

摘 要

本文总结了 $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系的高镁瓷配方、增塑及烧成工艺特性的研究过程与应用结果;介绍了适应大生产的高镁瓷制作工艺。

关键词 高镁瓷配方, 坯料增塑, 烧成制度

RESEARCH AND APPLICATION OF THE TECHNOLOGICAL PROPERTY OF HIGH MAGNESIUM CERAMICS

Wang Humiao

(Shaoxing Porcelain Factory)

Abstract

The paper summarizes the research and application of the formula, preform body plasticization and firing of $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ high magnesium ceramics. It also introduces the process suitable for mass-producing high magnesium ceramics.

Key words the formula of high magnesium ceramics, preform body plasticization, firing schedule

1 前 言

高镁瓷又称滑石瓷,因本文研究的高镁瓷与北方瓷区生产的滑石瓷相比,其中镁含量和工艺上略有不同,故以高镁瓷命名以示区别,但实际上仍属镁质滑石瓷系列,仍遵循 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 三元系统的相区规则。

用滑石作瓷坯体主要原料的滑石瓷,早有人进行过研究,并用于电工技术陶瓷材料的生产。它具有机械强度高、热稳定性好、高频时介电损失低等优良性能。同时滑石瓷瓷质细腻,白度、透明度高,也是生产高档日用细瓷、陈设艺术瓷的理想材料,但由于泥

料可塑性差,烧成范围窄,限制了它在高级日用细瓷中的应用。这方面唐山、淄博等北方瓷区已取得较好成果,但南方瓷区对高镁瓷开发起步较晚,缺乏经验,为此我厂对该瓷质进行了比较系统的研究,并取得一定成效。

2 原料的选择及处理工艺

如前所述,选用高镁瓷质制作高档日用细瓷及陈设瓷,除了由于它具有较高的机械强度外,主要是高镁瓷具有外观瓷质细腻、白度及透明度高的特性。因此在原料选择上,首先应尽量选用含着色氧化物及其它

收稿日期:1996-01-30

通讯联系人:王虎苗,浙江绍兴瓷厂 312000

表 1 原料质量控制表

Table 1 Table of raw material quality control

名 称	产 地	外 观	主要成分控制数据 %
滑石粉	广西陆川	灰色粉状,手感滑腻、烧后洁白	$Fe_2O_3 \leq 0.2$ $MgO \geq 30$
长石粉	湖南平江	白色粉状(已磁选)	$K_2O + Na_2O > 13$ $K_2O > 10$ $SiO_2 > 65$ $Fe_2O_3 < 0.2$
龙岩土	福建龙岩	白色粉块状、无斑点(经淘洗后)	$Al_2O_3 \geq 32$ $Fe_2O_3 \leq 0.3$
Al_2O_3 粉	河南郑州	工业纯	$Al_2O_3 > 98$
膨润土	浙江临安	灰色粉状	$Fe_2O_3 < 1.5$ $Al_2O_3 > 12$ $CaO < 2$ $MgO > 3$
白云石粉	浙江杭州	白色粉状	$CaO > 29$ $MgO > 20$ $Fe_2O_3 < 0.2$
石英砂	浙江湖州	白色砂粒状、无杂物	$SiO_2 > 95$ $Fe_2O_3 < 0.1$ $TiO_2 < 0.1$
苏州特块	江苏苏州	特级高岭土、白色块状	$Al_2O_3 > 35$ $Fe_2O_3 < 0.1$
瓷粉	本厂	细瓷白瓷块	$Al_2O_3 > 20$ $SiO_2 > 66$ $Fe_2O_3 < 0.5$
花街瓷土	浙江绍兴	白色小块或呈风化状	$Al_2O_3 > 15$ $SiO_2 > 70$ $CaO + MgO < 1$

表 2 各种原料的化学成分(wt %)

Table 2 Chemical ingredient of different raw materials (wt %)

化学组成 名 称	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	I·L
滑石粉	61.36	0.51	0.19	1.63	31.16	0.16	0.03	5.62
龙岩土	48.01	37.46	0.22	0.23	0.99	1.48	0.03	12.21
膨润土	69.39	14.27	1.60	2.29	3.18	2.27	2.17	5.80
白云石	3.58	0.35	0.1	29.85	18.50	0.30	微量	47.62
石英砂	98.78	/	0.098	/	/	/	/	0.25
苏州土	47.11	37.50	0.15	0.56	0.16	0.08	0.05	14.50
长石粉	67.02	18.12	0.15	0.38	微量	11.16	2.30	0.45
瓷粉	70.36	23.21	0.48	0.24	0.40	3.31	1.10	/
花街瓷土	75.26	15.59	0.4	0.47	0.12	4.40	0.27	2.65

杂质低的矿物原料。实践证明,这是高镁瓷成功生产的关键之一。

各种矿物原料的名称、产地、外观及其主要成分的控制数据见表 1,各种矿物原料的化学成分见表 2。

高镁瓷的主要原料滑石的矿物实验式为 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$,其形状一般为层状结构的粗鳞片体,成型时易产生定向结构,使坯发生定向开裂。为此,用滑石为主要制瓷原料时,必须首先设法破坏其层片状结构。常规处理方法是滑石块(或粉)进行 1450℃ 的高温煅烧,此时层片状结构完全破坏。而我厂烧成设备隧道窑的最高烧成温度约 1350℃,故不能完全破坏滑石的层片状结构。为了降低达到滑石层片状结构完全破坏的煅烧温度,我们在烧前于滑石粉中加入矿化剂,并对矿化剂的种类、加入量进行了比较试验,最后认为加入 15% 的长石,并与滑石粉均匀混合后进行煅烧的矿化效果最佳。显微观察滑石呈烧结状,其层片状结构全部破坏,煅烧温度降至 1320℃ 左右^[1]。

3 配方及坯料增塑试验

高镁瓷坯料可塑性差,且烧成温度范围窄,为此在配方时加入 8% 左右膨润土,此量既不影响产品外观及内在质量,而对坯料可塑性却能明显提高。同时选用龙岩淘洗泥,作为高岭土成分加入坯料,可提高坯料塑性。

为了拓宽烧成范围,配方中加入适量助熔剂,开始使用钠长石,它虽然能使产品透明度提高,但高温下玻璃相产生速度快且粘度较低,极易使产品变形,甚至过烧,故产品的烧成范围仍然不宽。后改用钾长石,它也能产生一定的玻璃相,提高产品透明度,由于高温玻璃相产生速度较快,且粘度高,产品不易变形、过烧,故使烧成范围拓宽。最后坯料配方确定由滑石与长石的煅烧物、长石、龙岩土、膨润土等组成。釉料配方由长石、烧滑石、白云石粉、石英砂、膨润土、烧氧化锌、苏州土、瓷粉、花街瓷土等组成。

3.1 坯料配方坯式

1* 配方(可塑泥)

0.261	K ₂ O	$\left\{ \begin{array}{l} 0.982 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 0.018 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$	11.49	SiO ₂
0.059	Na ₂ O			
0.230	CaO			
5.203	MgO			

2* 配方(注浆泥)

0.259	K ₂ O	$\left\{ \begin{array}{l} 0.985 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 0.015 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$	11.210	SiO ₂
0.071	Na ₂ O			
0.187	CaO			
5.332	MgO			

3.2 釉料配方釉式

0.252	K ₂ O	$\left\{ \begin{array}{l} 0.564 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 0.0056 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$	4.21	SiO ₂
0.058	Na ₂ O			
0.151	CaO			
0.383	MgO			
0.156	ZnO			

理论测算 α 釉 = 4.09 × 10⁻⁶℃⁻¹

3.3 坯、釉料化学组成(见表 3)

3.4 坯料增塑试验

高镁瓷中瘠性原料占 80% 左右,故坯料的可塑性差,虽然加入膨润土可提高坯料的可塑性,但因其含铁量太高,致使产品白度下降,故其加入量受到限制。试验表明,其量在 8% 左右,虽可满足注浆工艺的需要,但不能满足其它成型工艺的要求,为此,我们就试用有机增塑剂来提高坯料的可塑性。

有机增塑剂种类繁多,经多次试验,最后认为羧甲基纤维素的增塑效果较理想,且价格较低。其加入量及加入方法对增塑效果和过筛、压滤有影响,试验结果见表 4。

从上表可知,增塑剂加入量为 0.1% 时成型率最高,压滤也较容易,但过筛比较困难,为此,我们对羧甲基纤维素的加入方法进行改进。开始时,将增塑剂直接配入球磨中,致使过筛困难,后来则先用水将羧甲基

表 3 坯、釉料的化学组成 (wt%)

Table 3 Chemical composition of preform body and glaze (wt%)

化学组成 名 称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	I·L
1* 坯泥	63.63	9.25	0.26	1.16	19.31	2.26	0.33	/	3.49
2* 坯泥	64.03	9.46	0.22	0.98	20.20	2.30	0.42	/	2.91
釉料	64.65	14.74	0.23	2.19	3.93	6.08	0.92	3.17	3.77

表 4 羧甲基纤维素用量对过筛、压滤、成型影响

Table 4 Effect of different contents of carboxymethyl cellulose on sifting, press filtering and forming

项目 甲纤用量%	过筛情况	压滤情况	成型率 %
0.2	难过筛	难压滤、漏浆	90
0.1	难过筛	易压滤	95
0.05	较难过筛	易压滤	79
0.02	较易过筛	易压滤	61

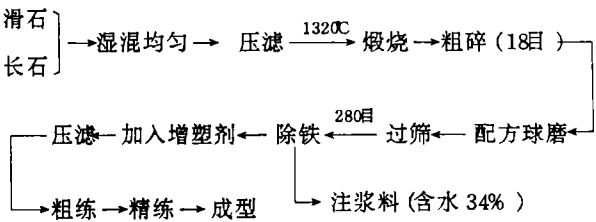
纤维素溶化,待泥浆过筛除铁后,再按比例加入浆料中,并充分搅拌均匀,然后压滤脱水。结果过筛及压滤均较容易,且增塑效果最佳。

3.4 坯及釉料制备工艺

(1)可塑泥及注浆泥的制备工艺流程

可塑泥的料:球:水 = 1:2:0.7

注浆泥的料:球:水 = 1:2:0.5



球磨均 24 小时,稀释剂为水玻璃 0.3%, Na₂CO₃ 0.3%。

(2)釉料制备工艺

选料配方 → 球磨 → 过筛 → 除铁 → 过筛(250目)
储釉备用

釉料的料:球:水 = 1:2:0.8

球磨时间为 40 小时,细度为 250 目,筛余 0.03~0.04%;釉浆浓度:37Be°。

4 成型工艺的确定

虽然在高镁瓷配方时加入膨润土及有机增塑剂使坯料可塑性增高,为了使各种成型方法的成型率高而稳定,有必要对滚压、旋压、注浆、压力注浆等成型工艺参数进行摸索,为此,我们试制了近四十种产品,小到针匙、碟托,大到 10"平盘、14"鱼盘、10"品锅、茶壶(最大容积达 750ml)及 100 件花瓶。各种成型方法的工艺参数见表 5。

表 5 四种成型方法的工艺参数比较

Table 5 Comparison of processing parameters of four forming methods

工艺参数 成型方法	项目	泥料含水率 %	模具含水率 %	吸浆时间(分)	成型率 %
一般注浆		34	30	5~10	98
压力注浆		35	60	10	93
旋压成型		26	20	10(脱模)	95
滚压成型		24	30	7(脱模)	94

试验中得知,除控制泥料及模具水份外,采用离心注浆及适当调整成型机的转速,对产品成型率提高有帮助。

5 烧成工艺及成瓷原理

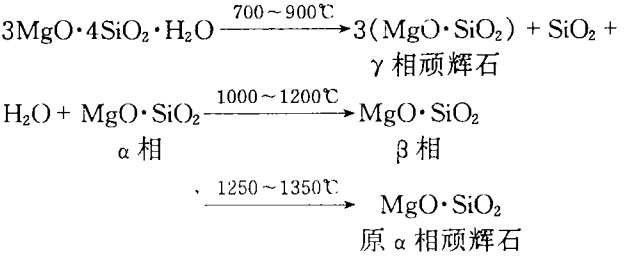
我们采用两种烧成设备及两套烧成制度。其一是

试验窑(0.3m³ 小型煤气窑),其二是隧道窑(65m 长、燃重油)。入窑产品一样,均为 800℃ 素烧坯体,上釉,入窑水份≥4%。两种烧成设备的烧成制度见图 1 所示曲线。

两种设备烧成后的产品白度、透明度、合格率等项目对比见表 6,因隧道窑温度波动及上下温差较大,产品变形、过烧时有发生。试验煤气窑体积小,温度、气氛相对比较容易控制,故白度、透明度、合格率较高。

成品经浙江省地矿厅中心实验室 X 衍射分析,坯体内主要相组成为原顽辉石 MgSiO₃ 玻璃相、少量残余石英及微量六方堇青石 Mg₂Al₄Si₅O₁₈。X 衍射分析见图 2。

根据分析,该瓷属 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系,理论上成瓷机理为:



6 结 论

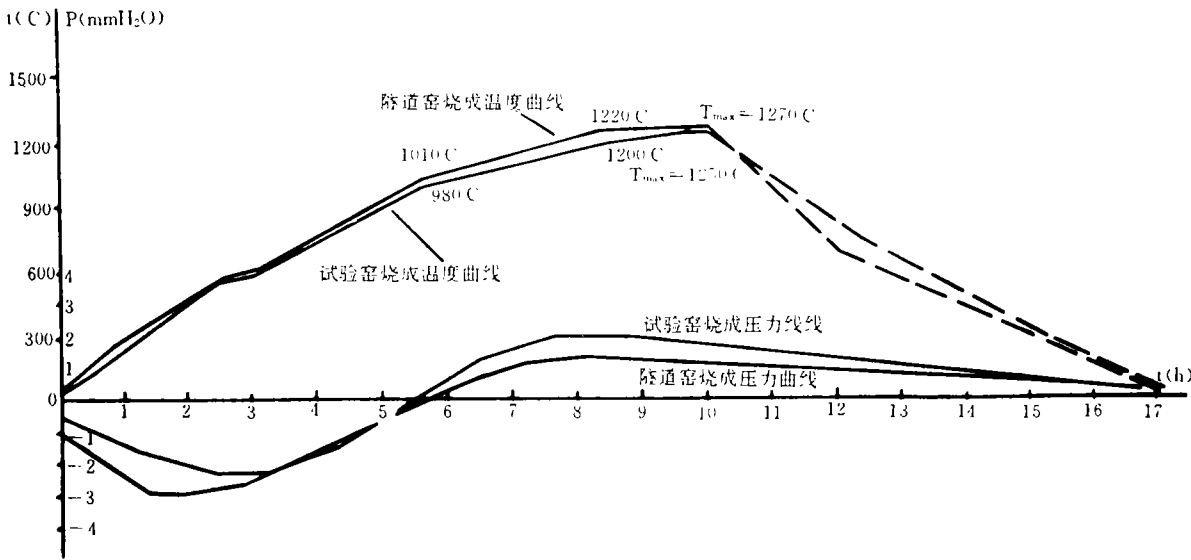


图 1 两种热工设备的烧成曲线

Fig. 1 Firing curve of two different thermal equipment

表 6 两种热工设备烧成产品的有关工艺参数比较

Table 6 Comparison of processing parameters of two different thermal equipment

窑 项 目 别	窑清	合格率 %	白度	透明度	收缩 %	气氛 CO%	保温时间 h	热稳定性	吸水率
试验窑 (0.3m ³ 煤气)	98	90	83	优	8	4	1	合格	0.17
隧道窑 (65m)	96	87	79	良	7	3	0.3	合格	0.23

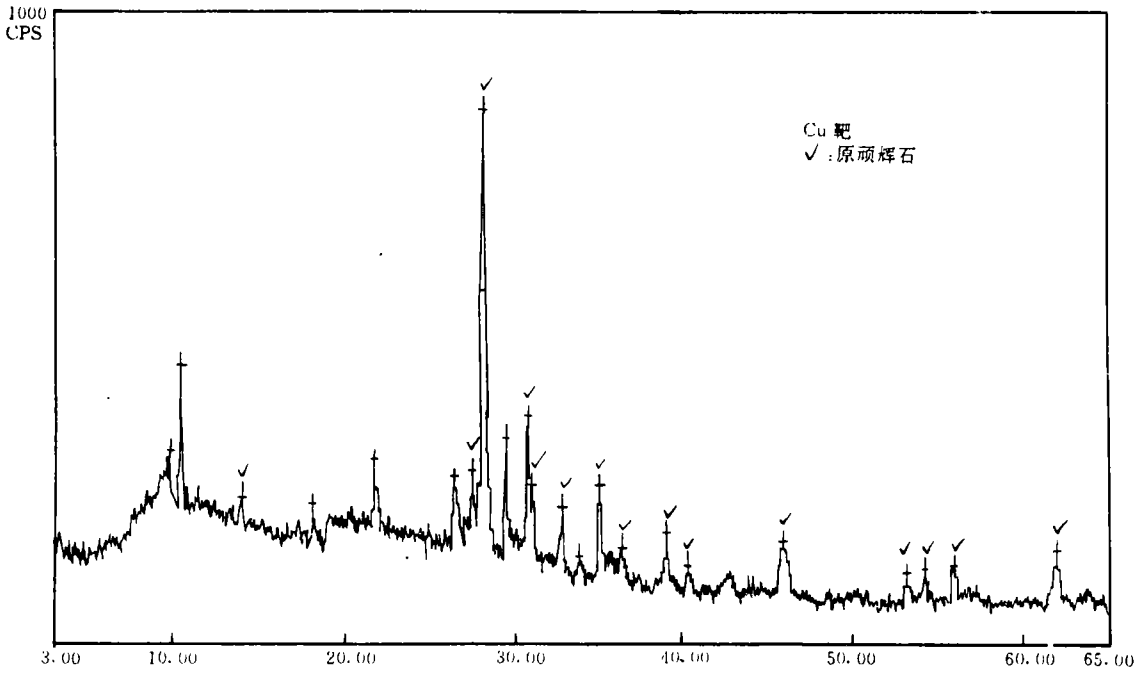


图 2 成品 X 衍射分析

Fig. 2 Diffraction Analysis of the Finished Products

- (1) 坯釉料配方摆脱了传统的块滑石瓷模式, 采用滑石粉与长石粉按一定比例混合, 有效地降低了滑石粉煅烧温度。釉料中瓷粉含量较高, I·L 较低, 并降低了釉面的膨胀系数。
- (2) 加入有机增塑剂, 使高镁瓷可塑性增加, 其泥料可适应各种成型方法。产品多样, 不仅有茶、酒、咖啡具, 还有 45 头、65 头中西餐具、花瓶等陈设瓷。
- (3) 煤气窑及隧道窑的烧成试验, 为高镁瓷大规模生产摸索出比较完整的烧成制度。
- (4) 产品外观白度高, 透光性好, 经釉上彩、釉中彩装饰, 洁白透明的瓷质衬托色彩明快的画面, 充分体现出高档瓷的气质。
- (5) 产品经过省级鉴定, 符合 GB4003 标准, 属经

典 $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系统相图中又一类能适应大生产的新瓷种。

参 考 文 献

- 1 1989 年高镁瓷试验总结(绍兴瓷厂)
- 2 [德]H·萨尔满, H·舒尔菲著.《陶瓷学》. 北京: 中国轻工业出版社. 1982
- 3 [日]素木洋一著.《硅酸盐手册》. 北京: 中国轻工业出版社. 1982
- 4 西北轻工业学院等编.《陶瓷工艺学》. 北京: 中国轻工业出版社. 1982
- 5 [苏]П·П 布德尼柯夫.《细陶瓷工艺学》. 北京: 中国轻工业出版社. 1982
- 6 江苏轻工业学校编.《陶瓷工艺学》. 北京: 中国轻工业出版社. 1982
- 7 原轻工部一轻局编.《日用陶瓷工业手册》. 北京: 中国轻工业出版社. 1982