

高硬度全抛釉的研究

况学成^{1,2}, 殷敏¹, 张明珠¹

(1. 景德镇陶瓷学院, 江西 景德镇 333001; 2. 高安市陶瓷工程中心, 江西 高安 330800)

摘要: 针对目前全抛釉砖产品存在的硬度低、耐磨性差问题, 在已知工厂坯体和底釉配方的基础上优化面釉的配方组成, 并进行归纳分析, 研制出耐磨性好、硬度高的全抛釉。

关键词: 全抛釉; 配方组成; 高硬度; 高耐磨性

中图分类号: TQ174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2015)03-0292-05

Development of High Hardness Glaze for Fully Polished Ceramic Tiles

KUANG Xuecheng^{1,2}, YIN Min¹, ZHANG Mingzhu¹

(1. Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China; 2. Gaoan Ceramic Engineering Center, Jingdezhen 330800, Jiangxi, China)

Abstract: At present, the problems with fully polished glazed ceramic tiles are mainly low hardness and poor wear resistance. On the basis of the existing body and surface glaze formulas, the composition of surface glaze was optimized, and then through test and trial the glaze for fully polished glazed ceramic tiles with good wear resistance and high hardness was developed, which could effectively improve the quality of the products.

Key words: fully polished glaze; the composition of formula; high hardness; good wear resistance

0 引言

全抛釉是一种可以对釉面进行抛光的一种特殊釉, 它是施于仿古砖表面的最后一道釉料, 一般为透明釉。全抛釉砖集抛光砖与仿古砖优点于一体, 釉面如抛光砖般光洁亮丽, 同时其釉面花色如仿古砖般图案丰富, 色彩厚重或绚丽。其釉料特点是透明, 不遮盖底下的面釉和各道花釉, 抛釉时只抛掉透明釉的薄薄一层。全抛釉的出现, 将瓷砖重新拉回到了“亮光时代”, 与全抛釉水晶般的光泽相比, 原来的抛光砖、仿古砖统统变成了“灰姑娘”, 从而将瓷砖装饰的光洁亮丽、富丽堂皇效果提升到了一个新的高度。全抛釉砖对原料要求不高, 内在质量不受瓷砂的各种杂质成分影响, 在节约矿物资源的同时, 可以与先进的喷墨技术完美结合, 生产出光泽明亮、色彩丰富逼真的瓷质砖, 甚至达到仿石材等的逼真效果。此外, 与抛光砖和昂贵的高档石材相比, 可大大减少材料损耗, 更加节能减排, 绿色环保。目前, 全抛釉产品正成为建筑陶瓷行业新的利润增长点, 其产量超过国内建筑

陶瓷砖产量的1/3, 已有代替仿古砖或抛光砖的发展趋势。由于产品兼具抛光砖与仿古砖的优点, 价格又没有微晶石贵, 近两年, 全抛釉瓷砖产品抢得市场青睐, 成为各大企业主打主推的产品^[1-4]。

然而, 作为一种全新的生产工艺, 全抛釉砖无论在材料、装备还是技术层面, 都还不是那么完美无缺, 如磨损、吸污、露底等, 但新技术就是在不断的发展与试验中完善的。2010年, 喷墨技术开始流行, 喷墨技术的采用使全抛釉砖的技术得到完美升级。各大建陶企业采用喷墨印刷和镜面全抛工艺, 解决了全抛釉产品大部分问题。但是全抛釉产品仍然有耐磨性差, 硬度低的问题。

1 实验部分

1.1 实验原料

钾长石、硅灰石、石灰石、石英、氧化铝、氧化锌、煅烧白滑石、高岭土、羧甲基纤维素、三聚磷酸钠。

1.2 实验仪器与设备

收稿日期: 2015-01-11。

修订日期: 2015-02-18。

通信联系人: 况学成(1965-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2015-01-11.

Revised date: 2015-02-18.

Correspondent author: KUANG Xuecheng(1965-), male, Doc., Professor.

E-mail: kxcw101@163.com

表1 工厂面釉化学组成 (wt.%)
Tab.1 The chemical composition of surface glaze(wt.%)

Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	I.L
Composition	46.3	18.6	0.19	7.2	2.5	2.7	3.3	3.9	9.6

表2 面釉原料及化学组成 (wt.%)
Tab.2 The chemical composition of surface glaze's raw material

Raw material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ZnO	I.L
K-feldspar	71.63	15.54	0.17	0.50	0.02	8.79	2.82	0.01	—	0.45
Quartz	98.43	0.92	0.12	0.04	0.03	0.12	0.01	—	—	0.32
Limestone	0.67	0.26	0.04	55.97	0.98	0.01	0.01	0.03	—	42.00
Burn talc	64.53	—	0.04	4.57	30.27	0.02	0.04	0.04	—	0.43
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	99.97	0.03
Al ₂ O ₃	0.15	99.8	—	—	—	—	—	—	—	0.05
Wollastonite	50.52	0.31	0.09	42.56	2.51	0.08	0.09	0.12	—	4.6
Kaolin	55.56	32.48	0.29	0.08	0.65	0.07	0.09	0.05	—	10.2

刮釉器、KM快速研磨机、烧杯、电子秤、量筒、电热鼓风干燥箱、TSE-2型台式扫描电子显微镜、HP-300光泽度计、HV-1000显微维氏硬度计、CYM-8有釉耐磨试验机。

1.3 实验内容

全抛釉砖由三部分构成,坯体,底釉层和面釉层。底釉与面釉之间的反应直接影响釉的化学性质及釉面状态。底釉的化学组成应与面釉的化学组成既要相近,又要保持适当的差别。这样,釉与坯体在高温下相互作用,使釉中的组分,特别是碱性氧化物和坯体充分反应而渗入坯体,同时也促进坯体中的成分进入釉层,形成坯釉结合层^[5]。本课题主要在某工厂底釉配方不变的情况下,调整工厂面釉的成分,设计出一系列配方,研究各成分对釉面硬度及釉面质量影响,综合得到最佳配方。将钾长石、硅灰石、石灰石、石英、氧化铝、氧化锌、煅烧白滑石等原料过80目筛,按照配方称取原料加入球磨罐,并加入0.1%的羧甲基纤维素,0.3%的三聚磷酸钠和30%的水,球磨10分钟,然后倒出釉浆,刮釉,放入烘箱30 min,再放入窑炉进行烧成。表1为工厂面釉化学组成,表2为面釉原料及化学组成。

在全抛釉工厂配方F基础上,其他成分配方不变,①分别用SiO₂代替K₂O+Na₂O1、2、3个百分点,组成配方A₁、A₂、A₃;②用Al₂O₃分别代替CaO+MgO1、3、5个百分点,组成配方B₁、B₂、B₃;③用SiO₂分别代替CaO+MgO1、3、5个百分

点,组成配方C₁、C₂、C₃;④用Al₂O₃分别代替K₂O+Na₂O1、2、3个百分点,组成配方D₁、D₂、D₃;⑤用Al₂O₃分别代替SiO₂1、3、5个百分点组成

表3 工厂面釉及实验配方组成
Tab.3 The formulas of the factory's and the test surface glazes

formula	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+MgO	K ₂ O+Na ₂ O
F	46.3	18.6	9.7	5.9
A ₁	47.3	18.6	9.7	4.9
A ₂	48.3	18.6	9.7	3.9
A ₃	49.3	18.6	9.7	2.9
B ₁	46.3	19.6	8.7	5.9
B ₂	46.3	21.6	6.7	5.9
B ₃	46.3	23.6	4.7	5.9
C ₁	47.3	18.6	8.7	5.9
C ₂	49.3	18.6	6.7	5.9
C ₃	51.3	18.6	4.7	5.9
D ₁	46.3	19.6	9.7	4.9
D ₂	46.3	20.6	9.7	3.9
D ₃	46.3	21.6	9.7	2.9
E ₁	46.3	19.6	9.7	5.9
E ₂	46.3	21.6	9.7	5.9
E ₃	46.3	23.6	9.7	5.9
E ₄	46.3	18.6	8.7	6.9
E ₅	46.3	18.6	11.7	3.9

配方E₁、E₂、E₃。讨论配方A-E的优缺点,得出结论。表3为工厂面釉及实验配方组成。

1.4 试验工艺流程

取生产线上淋过底釉、而且印花的产品,然后施加面釉,再放进窑炉经高温一次烧成,最后进行柔和抛光的工艺制备全抛釉砖产品。试验中采用了高温长时间保温的高温釉烧工艺制度,最高烧成温度为1200℃,烧成周期为70 min。

2 结果与讨论

2.1 釉面质量结果讨论

(1)A₁、A₂、A₃, C₁、C₂、C₃配方中SiO₂分别比工厂的原有配方增加1、2、3个百分点, K₂O+Na₂O和CaO+MgO的总含量分别减少1、2、3个百分点, A₁到A₃的光泽度从68.4降到22.4, 维氏硬度从530.4HV0.5增加到625.4HV0.5, C₁到C₃的光泽度从85.2降到61.2, 维氏硬度从568.8HV0.5增加到633.7HV0.5, K₂O+Na₂O和CaO+MgO的减少极大地影响了釉面的光泽度, 使釉面变得粗糙, 因为

K₂O+Na₂O、CaO+MgO起着熔剂的作用, 当其含量减少时会使釉料的高温粘度变大, 流动性变差, 从而使釉面不平整, 光泽度降低。从表4数据的显示来看K₂O+Na₂O对釉面的影响程度比碱土金属CaO+MgO对釉面的影响程度更大。在釉料中二氧化硅是生成玻璃质的主要成分, 增加釉料中石英含量能提高釉的熔融温度和粘度, 并减少釉的热膨胀系数。同时它是赋予釉高力学强度、硬度、耐磨性和耐化学侵蚀性的主要因素^[6]。从以上几个配方中随着SiO₂中含量的增加, 釉面的维氏硬度也随之增加, 耐磨级别也随之增加。

(2)B₁、B₂、B₃, D₁、D₂、D₃配方中Al₂O₃分别比工厂的原有配方增加1、2、3个百分点, K₂O+Na₂O和CaO+MgO的总含量分别减少1、2、3个百分点, B₁到B₃的光泽度从78.5降到52.5, 维氏硬度从617.5HV0.5增加到660.1HV0.5, D₁到D₃的光泽度从42.2降到11.8, 维氏硬度从637.9HV0.5增加到710.5HV0.5。因为K₂O+Na₂O和CaO+MgO起着熔剂的作用, 当其含量减少时会使釉料的高温粘度变大, 流动性变差, 从而使表面不平整, 光泽

表4 各种配方釉面质量结果
Tab.4 The glaze quality of different formulas

Fomula	The glaze quality	Gloss	Micro vickers hardness (HV0.5)	Wear-resisting lever (r, 级)
F	Smooth, flat, a little water ripple, a little pinpole	87.5	570.6	1500,3
A ₁	Smooth, fiat, a little water ripple, some pinpole	68.4	530.4	750,2
A ₂	A little smooth, flat, a little water ripple, some pinpole	55.3	581.6	1500,3
A ₃	Rough, fiat, a little water ripple, a little pinpole	22.2	625.4	2100,4
B ₁	Smooth, fiat, no water ripple, some pinpole	78.5	617.5	2100,4
B ₂	A little rough, not flat, some water ripple, some pinpole	55.1	629.6	2100,4
B ₃	A little rough, not flat, some water ripple, some pinpole	52.5	660.1	2100,4
C ₁	Smooth, fiat, a little water ripple, some pinpole	85.2	568.8	1500,3
C ₂	General smooth,not flat,a little water ripple,a lot pinpole	72.6	572.3	1500,3
C ₃	A little rough, not flat, some water ripple, a lot pinpole	61.2	633.7	2100,4
D ₁	A little rough, not flat, a little water ripple, a little pinpole	42.2	637.9	2100,4
D ₂	Rough, fiat, no water ripple, a little pinpole	12.3	663.8	2100,4
D ₃	Rough, fiat, no water ripple, a little pinpole	11.8	710.5	2100,4
E ₁	Smooth, fiat, no water ripple, less pinpole	82.8	635.5	2100,4
E ₂	Smooth, fiat, a little water ripple, less pinpole	72.5	658.1	2100,4
E ₃	Smooth, not flat, a little water ripple, less pinpole	52.5	705.4	2100,4
E ₄	Smooth, fiat, no water ripple, less pinpole	83.2	523.5	750,2
E ₅	Matte, fiat, no water ripple, a lot pinpole	65.3	565.4	1500,3

度降低,从表4的数据中可以看出减少同样含量的 K_2O+Na_2O 和 $CaO+MgO$ 时,减少 K_2O+Na_2O 更能影响到釉面的光泽度与平整度。 Al_2O_3 是形成釉的网络中间体,既能与 SiO_2 结合,也能与碱性氧化物结合,提高釉的化学稳定性和表面硬度,在高温时增加釉的高温粘度,所以减少釉中碱金属和碱土金属含量,增加釉中 Al_2O_3 的含量,会使釉面平整度降低,光泽度降低,同时也会增加釉的表面硬度。通过表4中数据可以看出,增加同样含量的 Al_2O_3 和 SiO_2 , Al_2O_3 对釉面硬度的提高更明显一点。

(3) E_1 、 E_2 、 E_3 配方中 Al_2O_3 的含量分别比工厂的原有配方增加1、3、5个百分点, SiO_2 的含量不变,从 E_1 、 E_2 、 E_3 釉面质量表现来看 SiO_2 的含量不变,增加 Al_2O_3 含量、会减少釉面的光泽度,釉面水波纹会增多、平整度会降低,釉面的硬度会增大。从所有配方结果来看, E_1 的表现总体来说最好,釉面平整度好,光泽度达到82.8,维氏硬度达到635.5HV0.5,耐磨级别达到2100r,4级。

2.2 釉料始熔温度及SEM结果分析

釉的烧成过程是一个物理化学过程,釉料脱水,氧化分解,釉组分的相互反应生成新的硅酸盐化合物,釉和坯的相互作用形成坯釉中间层等。对于所有的釉料,一般来说氧化分解反应均在950℃以前完成(极个别的氧化物在高温下分解或气化,放出气体,这就造成二次气泡或针孔)。釉没有固定的熔点,只有一个熔融范围。釉软化后继而开始熔融的温度称为始熔点,釉料全部熔融成液态,开始流动的温度统称为终熔^[7]。如图1所示, E_1 、 E_4 、 E_5 中 $CaO+MgO$ 和 K_2O+Na_2O 总含量为一致, E_1 中 $CaO+MgO$ 和 K_2O+Na_2O 适中,始熔点为1025.1℃,

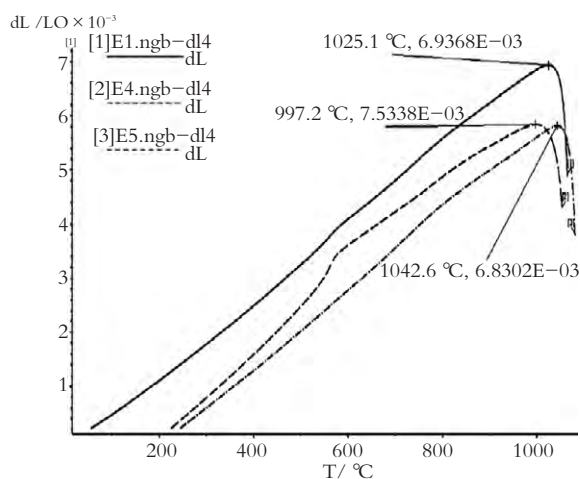


图1 三种釉料的始熔点曲线

Fig.1 The curves of the melting points for three glazes

E_4 中 K_2O+Na_2O 高,始熔点为997.2℃, E_5 中 $CaO+MgO$ 含量高,始熔点为1042.6℃,这些数据说明说明 K_2O+Na_2O 含量多,始熔点稍微低点,从而证明了 K_2O+Na_2O 比 $CaO+MgO$ 的助熔效果更好。

图2为三种釉料的断面SEM照片,施好釉的坯体干燥后入窑,经预热后,到达氧化分解与晶型转换期。在这一阶段,底釉和坯体中部分成分氧化分解产生的气体穿过面釉排出坯体气泡容易排出。在坯体和底釉开始排出气泡的时候,如果面釉还没开始熔融,气泡会累积在面釉表面,烧制出来时面釉针孔多, E_4 就是这种情况,因为 E_4 中 K_2O+Na_2O 含量过高,始熔点偏低,坯体在排出气泡的过程中,面釉的达到始熔点,开始软化,气泡在面釉堆积,难以排出去,烧成后釉面气泡多,产生针孔。 E_1 中 $CaO+MgO$ 含量适中,始熔点为1025.1℃,在坯体和底釉气体排出时,面釉还未达到始熔点,气泡容

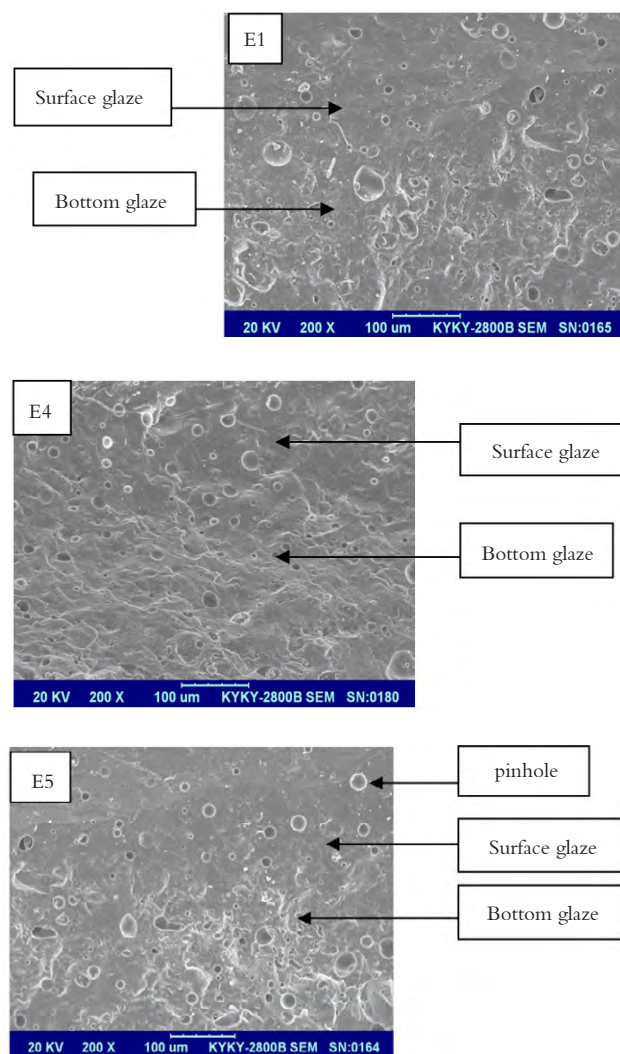


图2 三种釉料断面的SEM照片

Fig.2 The SEM cross-sectional photos of three glazes

易排出,烧成后釉面针孔少。 E_5 中 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 含量偏高,在图2中看到 E_5 釉面面釉和底釉结合处发生剧烈反应,这可能是在没有达到面釉始熔温度时,底釉的某些成分与面釉发生反应,并且形成了一定的针孔。

全抛釉产品要求很高,既要有较高的硬度和耐磨性,同时要求产品平整度好和釉面透明性好。除此之外,釉面不能有针孔或较少针孔,也是重要的指标。因此,如何调整坯釉化学成分和烧成制度,降低釉面针孔,也是提高全抛釉产品质量的重要方面。通过本文的研究,保证釉面质量的前提下,显著地提高了全抛釉硬度。

3 结 论

(1)釉料配方中 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 起着熔剂的作用,当其含量减少时会使釉料的高温粘度变大,流动性变差,从而使釉面不平整,光泽度降低;减少同样含量的 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 比 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 更容易影响到釉面的光泽度与平整度;

(2)增加釉料中 SiO_2 、 Al_2O_3 的含量会增加全抛釉表面硬度和耐磨性,并且增加同样含量的 Al_2O_3 和 SiO_2 时, Al_2O_3 对釉面硬度的提高更明显一点;

(3) $\text{CaO}+\text{MgO}$ 和 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 总含量一致时, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 含量偏高,始熔点偏低; $\text{CaO}+\text{MgO}$ 含量偏高,始熔点偏高;当 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 和 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 含量合适时,坯体气泡容易排出,面釉针孔少。

(4)从所有配方结果来看, E_1 的表现总体来说

最好,釉面平整度好,光泽度达到82.8,始熔温度为1025.1℃,维氏硬度达到635.5HV0.5,耐磨级别达到2100r,4级。

参考文献:

- [1]陈建忠.超耐磨高硬度全抛釉的制备研究[J].中国陶瓷,2012,48(9):39-40.
CHEN Jianzhong. China Ceramics, 2012, 48(9): 39-40.
- [2]梁铎.全抛釉的生产工艺及性能研究[J].佛山陶瓷,2013,(10):31-33.
LIANG Duo. Foshan Ceramics, 2013, (10): 31-33.
- [3]尹虹.2010年中国建筑卫生陶瓷发展回顾[J].佛山陶瓷,2011,(1):1-4.
YIN Hong. Foshan Ceramics, 2011, (1): 1-4.
- [4]李键灵.全抛釉瓷砖将统领市场发展趋势[J].建材发展导向,2013,(20):93-94.
LI Jianling. Building Materials Development Direction, 2013, (20): 93-94.
- [5]况学成,张明珠.碱土金属的含量对釉面质量的影响[J].陶瓷学报,2014,35(5):503-505.
KUANG Xuecheng. Journal of Ceramics, 2014, 35(5): 503-505.
- [6]马铁成,缪松兰.陶瓷工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,2011:50-55.
- [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.
YANG Shaoming. Journal of Huaqiao University, 2000, 21(1): 66-70.