

文章编号 1000-2278(2013)03-0288-06

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值等配方因素对砂金釉分相析晶的影响

罗 婷 吴军明 顾幸勇 卢攀登

(景德镇陶瓷学院, 江西 景德镇 333001)

摘 要

利用单因素和多因素结合的釉料系统调试方案,通过探讨在不同的工艺配方下砂金釉的底釉颜色、析出晶体数量和结晶状态,研究 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Si/Fe)比值和碱金属氧化物种类及数量对釉面分相析晶过程的影响。研究表明,调节 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配比会影响釉中熔体之间的分相程度,对底釉颜色存在着较大的影响。 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Si/Fe)摩尔比在6.25~7.5范围内时,分相析晶效果最好, Si/Fe摩尔比>10时,釉面没有或鲜有晶体析出;碱金属氧化物的种类和摩尔数大小会影响析出“砂金” $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的颜色和数量。

关键词 Si/Fe 比值;分相;析晶;釉料系统调试方案

中图分类号:TQ174.4+3 文献标识码:A

0 引 言

砂金釉是一种具有特殊效果的铁系微晶结晶釉,其晶花不局限于生长在坯釉界面处,而是主要悬浮于釉层的玻璃体中,与自然界的砂金石极相似,故称人造砂金石或砂金釉、金星釉^[1-2]。铁系釉不仅是我国乃至世界上最早发明的高温釉,还是呈色和品种最为丰富的釉种,其主要品种包括青釉、酱油、黑釉等颜色釉,以及兔毫结晶釉、油滴釉、砂金釉等结晶分相釉。因此,铁系釉也是陶瓷中应用最广、关注最多的陶瓷釉种。对于砂金釉的研究,相关学者已开展了大量有价值的研究工作,尤其是针对铅硼铁系砂金釉生产过程毒性及使用过程的铅溶出量较高等特点,更多的关注于无铅砂金釉的釉料配方、生产工艺、形成机理等研究^[3-7]。研究结果显示,分相是砂金釉形成独特“砂金石”外观效果的关键原因^[8-10]。鉴于此,本实验拟利用单因素和多因素结合的釉料系统调试方案,通过探讨在不同的工艺配方下砂金釉的底釉颜色、析出晶体数量和结晶状态,研究 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Si/Fe)比值和碱金属氧化物种类及数量对釉面分相析晶过程的影响。

收稿日期 2013-03-13

基金项目 国家自然科学基金项目(编号 51062007, 51262014)资助

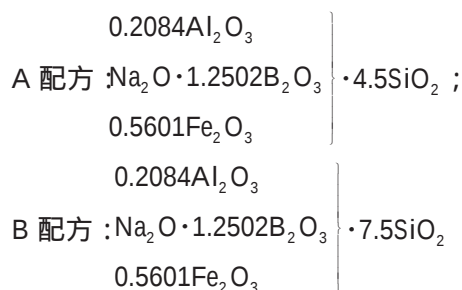
通讯联系人:罗 婷 E-mail: imadoki00@163.com

1 实验内容

以烧硼砂、高岭土、石英、氧化铁、碳酸钠、硝酸钾为原料,通过单因素、多因素釉料系统调试方案,通过对比底釉颜色、析出晶体颜色、晶体数量等讨论分析 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、碱金属氧化物种类对砂金釉釉面效果和分相析晶的影响。

(1) 实施方案

以 SiO_2 为变量,采用单因素系统调试法进行实验,釉式如下:



系统调试方案如图1。

(2) 实施方案

以 SiO_2 单因素调试方案研究结果为基础,依次降低 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的量,同时让 SiO_2 系数在4.0~6.0范围内变化。



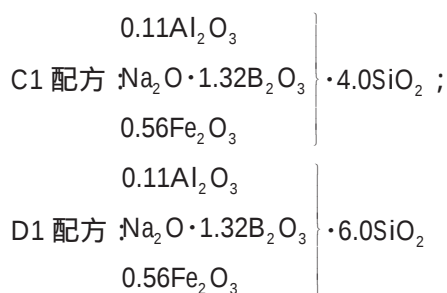
图 1 系统调试方案 1 图例

Fig.1 System adjusting scheme 1

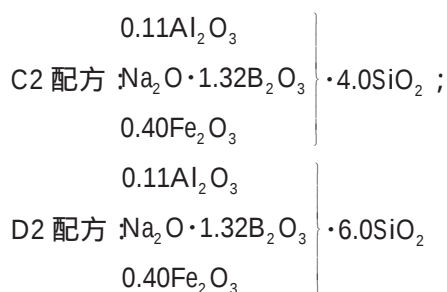


图 2 系统调试方案图例 2

Fig.2 System adjusting scheme 2-1



系统调试方案如图 2。



系统调试方案如图 3。

(3) 实施方案

尝试以 K_2O 代替部分 Na_2O ，增加 Al_2O_3 系数至 0.15，并且再次降低 SiO_2 系数在 2.0~4.0 内变化，本次同时改变 K_2O 、 Na_2O 、 SiO_2 三个量。

配方如下：

釉式：

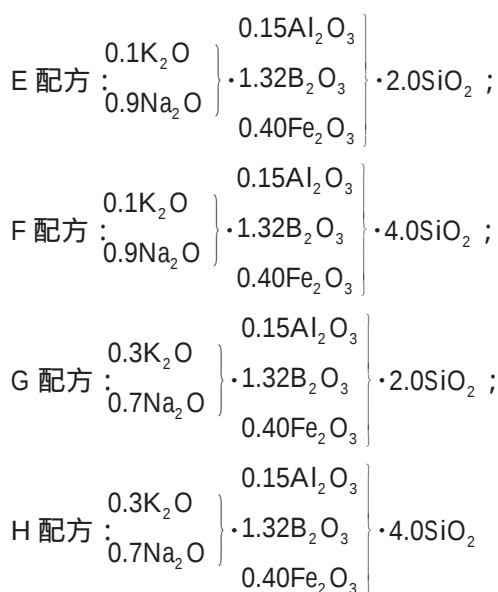


图 3 系统调试方案图例 2-2

Fig.3 System adjusting scheme 2-2

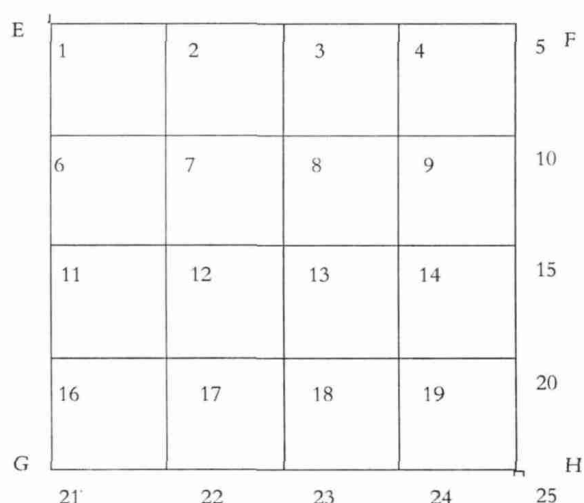


图 4 系统调试方案图例 3

Fig.4 System adjusting scheme 3

将上述实验方案中涉及的釉料配方按照传统的制釉工艺，采取高温素烧低温釉烧的烧制工艺，以喷釉的方式在高温素烧好的坯体上施釉，干燥后在 1160~1200℃ 温度范围内氧化焰烧制。

2 研究结果与讨论

2.1 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 对砂金釉分相析晶以及 Fe_2O_3 对底釉颜色的影响

整体上来看，A 配方有大量晶体析出，造成晶体汇聚成片。随着 Si/Fe 系数增大，晶体析晶区域开始分散，析出晶体的数量逐渐减少，但几乎未见“星点”颗粒状晶体，未见“砂金”效果。当 SiO_2 系数达到 号配方的 5.7 时， $\text{Si}/\text{Fe} > 10$ 时晶体消失。与此同时配方釉面不平整，多橘孔，号配方“橘孔”缺陷严重，自

号配方开始出现严重的缩釉现象。可知当 SiO₂ 的含量逐渐增大时,析晶倾向逐渐减弱。这是由于当 SiO₂ 过量时,其一,熔体结构中的 Si-O 键较多,削弱了与之抗衡的 Fe-O 的总体键力,导致分相难以发生。其二, SiO₂ 含量较高,熔体的网络结构更加紧密,熔体

的高温粘度过大,从而使结晶物质迁移速度减慢,从而导致析晶十分困难,造成晶体形状不规则、无法析晶的现象。

对比实验 1 组、实验 2 组中底釉颜色和析晶状况,见表 2。

表 1 系统调试方案 1 中析晶情况
Tab.1 Crystallization for system adjusting scheme 1

配方序号	配方组成	SiO ₂ 系数	Fe ₂ O ₃ 系数	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (Si/Fe)	析晶情况
A	100%A	4.5	0.56	8.04	大量晶体
	9/10A+1/10B	4.8	0.56	8.57	大量晶体
	8/10A+2/10B	5.1	0.56	9.11	较少晶体
	7/10A+3/10B	5.4	0.56	9.64	零星晶体
	6/10A+4/10B	5.7	0.56	10.18	无晶体
	5/10A+5/10B	6.0	0.56	10.71	无晶体
	4/10A+6/10B	6.3	0.56	11.25	无晶体
	3/10A+7/10B	6.6	0.56	11.79	无晶体
	2/10A+8/10B	6.9	0.56	12.32	无晶体
9	1/10A+9/10B	7.2	0.56	12.86	无晶体
B	100%B	7.5	0.56	13.39	无晶体

表 2 实验 1 组、2 组釉面效果对比
Tab.2 Comparison of glaze effect between schemes 1 and 2

实验号	底釉颜色和状态	析晶状况
1 组	棕色,釉面多橘孔	A、~ 号釉面出现大量晶体,且随 SiO ₂ 系数增大,晶体数量锐减
2-1 组	红棕色,釉面比 1 组稍平整	C、~ 号釉面出现较多连成片晶体群,、~ 号釉面出现少许颗粒状晶体,但“砂金”效果不显著。
2-2 组	深褐色,釉面光亮	未见大面积晶体,也未见颗粒状晶体,晶体多呈细条状,且颜色金黄

表 3 系统调试方案 2-1 中析晶情况
Tab.3 Crystallization for system adjusting scheme 2-1

配方序号	配方组成	SiO ₂ 系数	Fe ₂ O ₃ 系数	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (Si/Fe)	析晶情况
C	100%A	4.0	0.56	7.14	大量晶体
	4/5A+1/5B	4.4	0.56	7.86	大量晶体
	3/5A+2/5B	4.8	0.56	8.67	较少晶体
	2/5A+3/5B	5.2	0.56	9.29	零星晶体
	1/5A+4/5B	5.6	0.56	10	零星晶体
D	100%B	6.0	0.56	10.71	无晶体

表 4 系统调试方案 2-2 中析晶情况
Tab.4 Crystallization for system adjusting scheme 2-2

配方序号	配方组成	SiO ₂ 系数	Fe ₂ O ₃ 系数	Si/Fe	析晶情况
A	100%A	4.0	0.4	10	无晶体
	4/5A+1/5B	4.4	0.4	11	无晶体
	3/5A+2/5B	4.8	0.4	12	无晶体
	2/5A+3/5B	5.2	0.4	13	无晶体
	1/5A+4/5B	5.6	0.4	14	无晶体
B	100%B	6.0	0.4	15	无晶体

表 5 系统调试方案 3
Tab.5 System adjusting scheme 3

配方序号	配方组成	Na ₂ O 系数	K ₂ O 系数	SiO ₂ 系数	Fe ₂ O ₃ 系数	Si/Fe
1	100%A	0.90	0.10	2.0	0.4	5
2	12/16A+4/16B	0.90	0.10	2.5	0.4	6.25
3	8/16A+8/16B	0.90	0.10	3.0	0.4	7.5
4	4/16A+12/16B	0.90	0.10	3.5	0.4	8.75
5	100%B	0.90	0.10	4.0	0.4	10
6	12/16A+4/16C	0.85	0.15	2.0	0.4	5
7	9/16A+3/16B+3/16C+1/16D	0.85	0.15	2.5	0.4	6.25
8	6/16A+6/16B+2/16C+2/16D	0.85	0.15	3.0	0.4	7.5
9	3/16A+9/16B+1/16C+3/16D	0.85	0.15	3.5	0.4	8.75
10	12/16B+4/16D	0.85	0.15	4.0	0.4	10
11	8/16A+8/16C	0.80	0.20	2.0	0.4	5
12	6/16A+2/16B+6/16C+2/16D	0.0	0.20	2.5	0.4	6.25
13	4/16A+4/16B+4/16C+4/16D	0.80	0.20	3.0	0.4	7.5
14	2/16A+6/16B+2/16C+6/16D	0.80	0.20	3.5	0.4	8.75
15	8/16B+8/16D	0.80	0.20	4.0	0.4	10
16	4/16A+12/16C	0.75	0.25	2.0	0.4	5
17	3/16A+1/16B+9/16C+3/16D	0.75	0.25	2.5	0.4	6.25
18	2/16A+2/16B+6/16C+6/16D	0.75	0.25	3.0	0.4	7.5
19	1/16A+3/16B+3/16C+9/16D	0.75	0.25	3.5	0.4	8.25
20	4/16B+12/16D	0.75	0.25	4.0	0.4	10
21	100%C	0.70	0.30	2.0	0.4	5
22	12/16C+4/16D	0.70	0.30	2.5	0.4	6.25
23	8/16C+8/16D	0.70	0.30	3.0	0.4	7.5
24	4/16C+12/16D	0.70	0.30	3.5	0.4	8.75
25	100%D	0.70	0.30	4.0	0.4	10

在 1 组实验中仅将 Al_2O_3 摩尔当量降至 0.11, 而维持 Fe_2O_3 摩尔当量在 0.56 时, 虽然消除了严重缩釉的现象, 也在一定程度上降低了釉料高温粘度, 增加了釉料的流动性, 降低了釉面的表面张力, 提高了釉面的光泽度, 但晶体依然过多。然而在此配方基础上仅仅降低了 Fe_2O_3 的量为 0.40 后, 析晶量明显减少, 釉面仅仅出现一些连成细条状的零星晶体, 且数量极少。在 2 组实验基础上, 保持 Fe_2O_3 的摩尔量 0.40 不变, 降低 SiO_2 系数为 2.0~2.5 后, 在第 3 组实验中部分配方中晶体又大量出现, 这充分说明 Fe_2O_3 和 SiO_2 的摩尔配比是影响砂金釉析晶效果和底釉效果的关键之一, 相关数据见表 3。

大量数据表明, 在 $\text{Si}/\text{Fe} > 10$ 时, 无法析出晶体。

同时, 从表 2 中可以看出, SiO_2 和 Fe_2O_3 量的变化, 除了对晶体数量有影响外, 对底釉颜色影响较大, 其内在机理应为不同的 SiO_2 、 Fe_2O_3 配比和 Fe_2O_3 的引入量影响了釉中熔体之间的分相程度, 在铁系砂金釉中, Fe_2O_3 为主要结晶剂, Fe_2O_3 的含量会影响其在高温熔体中的过饱和程度, 导致底釉中 Fe 元素的含量发生了变化进而使得底釉颜色发生了较大的改变。尤其是当 Fe_2O_3 含量降至摩尔当量为 0.40 时, 釉面颜色和釉面效果发生了较大的变化, 得到了预期的光亮的深褐色底釉。

2.2 碱金属氧化物对析晶效果的影响

在第 3 组实验调试方案中, 当 SiO_2 摩尔当量达到 4.0, 即 Si/Fe 达到 10 时, 釉面无晶体析出, 随着 Si/Fe 的下降, 釉面中析出的晶体数量增多。当 Si/Fe 为 5 时, 析出晶体过多, 没有形成“砂金”效果。 Si/Fe 在 6.25~7.5 范围内时, 分相析晶效果最好, 晶体分布均匀, 底釉颜色呈现光亮的深褐色, “砂金”效果显著。

同时, 随着配方中 K_2O 的增多, 析出晶体颜色从黄褐色向红褐色发生变化, 说明碱金属氧化物的种类的变化会影响析出的 α - Fe_2O_3 晶体的颜色。在晶体数量上, 在一定程度上呈现出增多的趋势。这是由于 K 离子半径大于 Na 离子半径, 其离子势较 Na 离子小, 因而形成的熔体的表面能更低, 更有助于熔体中晶体的析出。

3 结 论

(1) 铁系砂金釉中, Fe_2O_3 和 SiO_2 的摩尔配比是影响砂金釉析晶效果和底釉效果的关键。釉式中 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Si/Fe) 系数比 > 10 时, 釉面没有或鲜有晶体析出;

(2) 当 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Si/Fe) 比值在 6.25~7.5 范围内时, 分相析晶效果最好, 晶体分布均匀, 底釉颜色呈现光亮的深褐色, “砂金”效果显著;

(3) 不同的 SiO_2 、 Fe_2O_3 配比和 Fe_2O_3 的引入量影响了釉中熔体之间的分相程度, 对底釉颜色存在着较大的影响;

(4) 碱金属离子种类不同, 离子势大小存在差异, 影响熔体的表面能和结构状态。因此釉中的碱金属氧化物的种类和摩尔数大小会影响析出“砂金” α - Fe_2O_3 晶体的颜色和数量。

参 考 文 献

- 1 程贤春, 石萍. 低温快烧砂金釉. 新型建筑材料, 1994, (6): 9~12.
- 2 汤谷才, 包启富, 王珺. 砂金釉的研究现状及其应用前景. 陶瓷, 2009, (6): 15~18.
- 3 范学运, 王艳香等. 低温无铅砂金釉制备工艺因素的研究. 陶瓷学报, 2010, 31(2): 301~305.
- 4 包启富, 董伟霞, 王珺. 低温铁系砂金釉的制备. 江苏陶瓷, 2009, 42(5): 35~37.
- 5 董伟霞, 包启富, 王珺. 优化工艺对快烧结晶砂金釉的性能影响. 陶瓷, 2010, (1): 17~20.
- 6 石小涛, 章婷等. 氧化焰低温无铅生料快烧 Fe_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 砂金艺术釉制备工艺研究. 中国陶瓷, 2011, 47(10): 51~54.
- 7 詹益洲. 砂金釉在燃气梭式窑中的烧成. 陶瓷工程, 2001, 12: 29~31.
- 8 SIMMONS J H, et al. Nucleation and Crystallization in Glasses. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society Inc., 1982: 18~22.
- 9 夏玉虎等. CaO - MgO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 玻璃分相与计算机模拟. 东北大学学报(自然科学版), 1999, (5): 511~514.
- 10 徐建华. 玻璃体的分相机理及其在陶瓷釉中的应用. 江苏陶瓷. 1998, 31(4): 18~21.

The Effects of $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ Ratios and Other Formula Factors on Phase Separation of Gold Dust Glaze

LUO Ting WU Junming GU Xingyong LU Pandeng

(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen Jiangxi 333001)

Abstract

The single factor and multi-factor glaze system adjusting schemes for designing the glaze formula were used in this research. The effects of $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ratios and types and amounts of alkali oxides on glaze phase separation were studied by observing the base glaze color and crystal amount and crystallization behavior of different formulas. The research results show that the $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ molar ratio could influence the phase separation of glaze melts which will affect the color of the base glaze and the amount of crystals deposited on the glaze surface. The crystallization attains the best effect when the $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ratio changes from 6.25 to 7.5. There is no crystal on the surface of the glaze with the ratio greater than 10. The types and amounts of alkali oxides will affect the color and amount of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal.

Key words $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ratio; phase separation; crystallization; glaze system adjusting scheme

Received on Mar.13,13

LUO Ting, E-mail: imadoki00@163.com