

文章编号:1000-2278(2005)02-0113-05

建筑陶瓷装饰技术的现状和展望

俞康泰¹ 杨颖² 江陵陵³

(1.武汉理工大学材料学院,430070;2.华中师范大学;3.佛山大宇新型材料公司:528000)

摘要

建筑陶瓷制品竞争的一个重要方面是花色品种的竞争,竞争的焦点是产品设计和装饰材料的水平。装饰材料包括陶瓷颜料、熔块、干粒、液体色料、渗花釉等。其中,不乏一些新型陶瓷装饰材料如仿金属色料、相干色料、仿金属釉、虹彩釉、反应釉、各种熔块、干粒等,在装饰手法上吸收了很多日用陶瓷和艺术陶瓷的装饰手法和印刷行业的惯用技法如手彩、釉中、釉下彩、丝网印花、辊筒印花、喷墨印刷等。我国要缩小建筑陶瓷制品和国外先进国家的差距,首当其冲的是要在产品的装饰材料、装饰技术上迎头赶上;不仅要缩短两者在硬件方面的差距,还要缩短在软件方面的差距,使我国建筑陶瓷产品的档次有明显的提高。

关键词:瓷砖,装饰技术,装饰手法,金属色料,相干色料,喷墨印刷,干粒,干法布料

中图法分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 前言

近年来,建筑陶瓷的装饰技术发展很快,特别是在瓷砖生产强国意大利和西班牙,他们不断推出一些新品和精品,特别是在仿古砖、陶瓷锦砖领域。陶瓷制品装饰的物质基础是各种陶瓷装饰材料,包括陶瓷颜料、釉料、熔块、干粒、液体色料、渗花釉等;其中以传统装饰材料为主,也不乏一些新型装饰材料如仿金属色料、相干色料、仿金属釉、虹彩釉、反应釉;各种彩色熔块、微晶玻璃熔块;各种干粒、红色和黑色渗花釉等。在装饰手法上吸收了很多日用陶瓷的装饰技法和印刷行业的丝网印花、套印技术,如手彩、釉中彩和釉下彩;胶辊印刷、陶瓷四原色喷墨印刷色料及喷墨印刷技术、转移印花和超高速印花等。

将来建筑陶瓷(包括卫生陶瓷)的竞争主要是花色品种的竞争,毫无疑问,首当其冲的应该是装饰材料的竞争。我国的建筑卫生陶瓷产品由于装饰材料以初、中级产品为主,加上装饰技术落后,产品的色彩与款式落后于国际市场的新潮,再加上品牌效应,同样的产品卖不出好价位,只能算是中、低档产品,其价格

只相当于国外同类型产品的三分之二甚至不到一半。因此,我们必须不断开发出装饰材料的新品种,提高我们的装饰技术水平,而高品位的装饰材料和优秀的装饰技术往往是由高科技来支撑的。本文主要介绍有关装饰材料和装饰技术的现状和发展动向。

2 传统陶瓷色料及发展趋势

- (1) 建筑陶瓷常用坯用色料 见表 1)
- (2) 建筑陶瓷常用釉用色料 见表 2)
- (3) 釉上、釉中、手彩、花纸用陶瓷颜料 见表 3)

在传统陶瓷色料领域,我国在产品品种和结构、组成上和国际是接轨的,并且开始大量出口;但在某些产品的高温稳定性和呈色均匀性方面和国外一些著名厂家相比还有差距,还有待进一步改进。改进可以从两个主要方面着手,其一是组成方面,要加强对色料合成矿化剂及其矿化机理的研究。任何矿化剂都会有副作用,主要是降低色料的高温稳定性和缩小使用温度范围。要降低矿化剂的用量,使用复合矿化剂,鉴于稀土特殊的电子层结构,采用稀土改性的方法往往在提高色料的高温稳定性,扩大使用温度范围及改

表 1 建筑陶瓷常用坯用色料(暨行业使用量排名顺序)

Table1 Coloring materials used in construction ceramic body batch

序 号	颜 色	晶体结构类型	分子通式	排名顺序	备 注
1	黑色	刚玉、赤铁矿型	(Fe、Cr) ₂ O ₃	1	无钴黑
2	粉红色	刚玉、赤铁矿型	(Mn、Al) ₂ O ₃	2	锰红
3	棕色	尖晶石型	(Zn、Fe)(Fe、Cr、Al) ₂ O ₄	3	红棕、黄棕、金棕
4	桔色	金红石型	(Ti、Cr、Sb)O ₂	4	桔红、桔黄
5	蓝色	尖晶石型	CoAl ₂ O ₄	5	钴蓝
6	黄色	锆英石型	(Zr、Pr)SiO ₄	6	锆锆黄
7	绿色	刚玉、赤铁矿型	(Cr、Al) ₂ O ₃	7	铬绿
8	粉红色	锆英石型	(Zr、Fe)SiO ₄	8	锆铁红
9	蓝绿色	锆英石型	(Zr、V)SiO ₄	9	锆钒蓝

表 2 建筑陶瓷常用釉用色料(暨行业使用量排名顺序)

Table2 Coloring materials used in construction ceramic glaze formula

序号	颜色	晶体结构类型	分子通式	排名顺序	备注
1	棕色	尖晶石型	(Zn、Fe)(Fe、Cr、Al) ₂ O ₄	1	红棕、黄棕、金棕
2	桔色	金红石型	(Ti、Sb、Cr、Ni、Nb、W、Mn)O ₂	2	桔红、桔黄
3	黑色	尖晶石型	(Co、Fe、Ni)(Mn、Cr) ₂ O ₄	3	有钴系列、无钴系列
4	灰色	锡石型	(Sn、Sb)O ₂	4	锡锑灰包括银灰色、蓝灰色等多品种
5	蓝绿色	锆英石型	(Zr、V)SiO ₄	5	锆钒蓝
6	鲜黄色	锆英石型	(Zr、Pr)SiO ₄	6	锆锆黄
7	粉红色	锆英石型	(Zr、Fe)SiO ₄	7	锆铁红
8	蓝色	尖晶石型	(Co、Zn)Al ₂ O ₄	8	钴蓝
9	大红、橙黄	锆英石包裹型	Cd(Se _x S _{1-x})/Z _x SiO ₄	9	包裹红、包裹黄

进色相方面会收到良好的效果。能不使用矿化剂的,最好不使用,而是通过其它手段来提高色料的高温稳定性和扩大使用温度范围;其二是合成工艺方面。要重点抓三个方面,一是配合料的混合,无论是湿混还是干混,特别是干混要严格控制单元组成物料的细度,针对不同的混料设备,要避免出现死角区,影响配合料的均匀性。我国在混料设备上和国外相比有相当大的差距,建议专用设备制造厂家能提供更多种类的高效干混设备以满足国内色釉料厂家的需求。二是装、烧工艺的控制和相关钵具,窑炉的选型及热工控制。装钵包括钵具材料的选择,装钵方法如松装、压装、留缝或是压缝,还是密封,因不同色料品种而异

现在国内厂家在窑型选择上最多的是梭式窑,其次是隧道窑和推板窑,国外则较多采用辊道窑。最近还有报导采用类似水泥生产中所广泛采用的回转窑来连续生产陶瓷色料的。国外一些工业发达国家在窑炉的温度场、压力场的自动化检测方面实现了整线计算机自动控制,从而保证了窑内的温度制度和气氛制度,能满足不同色料生产的要求。其温差通常可以控制在10℃以内。三是合成色料的后处理,包括细磨、干磨或湿磨,湿磨还包括水洗或酸洗、洗净,脱水、干燥、细磨,最后是调色、表面改性等;在这方面釉用色料和坯用色料是有差别的,不同色料之间也是有差别的,应因品种而异,没有一个统一的规定,最后的细磨至关

表 3 釉上、釉中、釉下、手彩、花纸用陶瓷颜料

Table3 Ceramic pigments used in overglaze,inglaze,underglaze,hand printing and decal decoration

序 号	颜 色	晶体结构类型	分子通式	备 注
1	包裹红	包裹型	$\text{Cd}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})\text{-ZrSiO}_4$	锆英石包裹型、Se 含量相对较多
2	包裹黄	包裹型	$\text{Cd}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})\text{-ZrSiO}_4$	锆英石包裹型、Se 含量相对较少
3	粉红、绛红	锡榴石型	$\text{CaO}(\text{Sn, Cr})\text{O}_2\cdot\text{SiO}_2$	铬锡红 有浅红、深红之分)
4	粉红	锆英石型	$(\text{Zr, Fe})\text{SiO}_4$	锆铁红
5	鲜黄	锆英石型	$(\text{Zr, Pr})\text{SiO}_4$	锆锆黄
6	蓝绿	锆英石型	$(\text{Zr, V})\text{SiO}_4$	锆钒蓝
7	棕色	尖晶石型	$(\text{Zn, Fe})(\text{Fe, Cr, Al})_2\text{O}_4$	红棕、黄棕、金棕
8	蓝绿、墨绿	尖晶石型	$(\text{Zn, Co})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$	钴铬绿
9	钴 - 硅蓝	橄榄石型	$\text{CoSiO}_4[\text{Sn, V}]$	宝石蓝 (加锡后偏紫)
10	钴 - 锌 - 铝蓝	尖晶石型	$(\text{Co, Zn})\text{Al}_2\text{O}_4[\text{Sn}]$	海碧 加锡后色偏深蓝)
11	钴 - 铝 - 硅蓝	尖晶石型	$(\text{Co, Si})\text{Al}_2\text{O}_4$	紺青 (紫蓝)
12	钴蓝	尖晶石型	CoAl_2O_4	
13	钴黑	尖晶石型	$(\text{Co, Ni})(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$	
14	锑锡灰	锡石型	$(\text{Sn, Sb})\text{O}_2$	包括银灰、蓝灰
15	维多利亚绿	石榴石型	$3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$	呈黄绿色 (不含 ZnO)
16	铬锡紫	锡石型	$(\text{Sn, Cr})\text{O}_2$	紫偏红
17	孔雀蓝	尖晶石型	$(\text{Co, Zn})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$	呈蓝绿色 (含少量 ZnO)
18	铬铝红	尖晶石型	$\text{Zn}(\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$	呈桃红色 (适于 ZnO)

重要。这时特别强调的是产品的颗粒组成,它包括颗粒大小和形状,特别是颗粒级配,陶瓷色料的颗粒分析是色料品质管理中最重要的控制项目之一。采用沉降法或激光法进行颗粒分析,激光颗粒分析仪成为陶瓷色料生产厂家不可缺少的测试设备。仿古砖就其特征来讲是上釉的瓷质砖(gres);抛光砖就其特征来讲是同质砖、通体砖,其装饰手法方面广泛采用了二次布料和多管布料,由此对陶瓷坯、釉用色料的用量、品种和性能都提出了更高的要求,尽管它们绝大部分还属于传统色料,但对性能提出了更高的要求,如易分散釉用色料(行业上俗称为速溶色料)和干混色料(广泛应用于干法布料上)。为了适应生产这些色料的要求,要对色料进行颗粒组成控制和表面改性,要选择适当的细磨和改性设备,如振动磨、搅拌磨、流化床等。

3 新型陶瓷色料及发展趋势

(1) 仿金、代金颜料及其发展

在 2004 年意大利的博罗尼亚和里比尼亚展会上,我们看到了意大利、西班牙厂家推出的用仿金属色料和仿金属釉装饰的地砖产品,如庄兴 - 万丰展室的地面,就全部铺上了用他们公司生产的仿金属釉地砖,十分引人注目,可谓金碧辉煌,使我们联想到奥地利首都维也纳的金色大厅。这些仿金属釉地砖是瓷质砖(gress)在 1200℃ 温度以上一次烧成的。由此得到启发,我国国产的仿金属色料及成釉的产业化不会很远了。

近些年来国外对陶瓷用代金(仿金)颜料的研究和开发加快了步伐,由低温(750~850℃)装饰,提高到中、高温(1200℃ 以上),其中相当大一部分不再使用或很少使用黄金、铂金等贵金属材料,但呈色效果不错,非常适合于各种中、高档建筑卫生陶瓷产品的装饰。代金材料装饰方法很多,有喷涂法和常规施釉法;有三度烧也有一度烧的,有低温烧成的,也有中、高温烧成的。在代金、仿金颜料方面,德国的一些化工

企业在国际上处于领先地位,据报导,德国的代金颜料不再采用传统的氯化钛(TiCl_4)等材料,而采用由人工合成云母粉加工色料再加溶剂所制备。合成云母粉最先由德国的颜料公司开发出,然后被推销到世界各地。代金颜料的生产工艺过程如下:沉淀→加热→研磨→煅烧→摇罐研磨(100小时以上)→干式研磨,→全部过150目筛。色料的煅烧在窑中进行,烧成温度 1100°C 以上,色料最终的颗粒大小为小于10微米(μm)的占到95%以上。

(2) 电光颜料

这种颜料早在上世纪六十年代我国就已用在日用瓷装饰上,近些年来有了较大发展,主要是用在建筑陶瓷产品的装饰上,它是以油脂、松节油、苯、樟脑油等材料将电光颜料稀释成10~20%,再涂敷或喷彩到砖的表面,烧后颜色浓处呈绿色,颜色浅处呈绯红、紫、蓝、黄、淡蓝、灰等多种色调,非常美丽,有时带有某种金属色感,在光线照耀下闪闪发光。电光颜料的烧成温度通常为 $750\sim 800^\circ\text{C}$,金红及红色电光颜料则需在 $780\sim 820^\circ\text{C}$ 下烧成。电光颜料表现出一种古典的装饰美感,也很富有一种现代、前卫的装饰美,主要用在三度烧腰线砖上。意大利和西班牙等国已开始在建卫生陶瓷产品上大量采用电光颜料装饰方法,形成的色调众多,有珍珠色、桃红色、金褐色、紫色、铜色、黑色、鼠灰色等几十个品种。

我国对电光颜料的研究和开发在日用瓷装饰上积累了丰富的经验和基础,相信将该种装饰技术加以改进后,用在建筑陶瓷产品的装饰上是不亚于西方国家水平的。

(3) 相干颜料及其发展

当今,我们习惯上将传统色料,归类于一维色料,因为从任一角度来看,观察者看到的都是同一种颜色,属于吸收色料;金属光泽色料或仿金属色料归类于二维色料,因为随观察者观察角度的变化,外观颜色也发生变化,属吸收-反射色料;相干色料是三维空间色料,因为观察角度和入射光角度改变时它们都会呈现出不同的颜色外观,属吸收-反射-干涉色料;它增强了所装饰物体的空间感即立体感,属于典型的高科技装饰。相干色料的出现只不过是几十年前的事,它最早应用于印刷、时装、汽车涂料漆等常温领域,而应用到陶瓷装饰上只是最近十年的事,在国内

也是近年才接触到。相干色料首次在1969年由Du pont获得专利,但它的生产系统非常昂贵,而且许多年来,扩大使用这些色料,均因成本因素而受阻,只是在Merch开发了一种较简单的生产工艺后,相干色料才开始大规模产业化,但陶瓷专用相干色料的出现只是近几年的事,在陶瓷专用相干色料中,主要采用以钛或铁覆盖分散在云母鳞片基体上,也用于以硅或氧化铝鳞片为组分的基体上。

第一种用在陶瓷装饰上的相干色料的方法,于1993年由Daniel MC Harry C获得专利,但这种方法只能用于三度烧和低温烧成,为了避免鳞片与釉料的相互作用,鳞片以包覆层涂在釉层上,在第二次烧成时将鳞片置于釉料上,此时下层的玻璃开始软化。还有一种更实用的方法是将釉浆用未经处理的云母鳞片饱和,然后加入经着色处理的云母鳞片,直至在釉层表面形成着色鳞片层,增强了颜色效果。相干色料中不含有毒的重金属,它们是完全无毒的,属绿色环保型陶瓷装饰材料。

4 建筑陶瓷成釉装饰及发展趋势

近年来,瓷砖釉色新品种不断涌现,深受用户青睐,成为市场上畅销不衰的长线产品。

(1) 各种仿天然石材、仿木、仿金属、仿丝绸、仿布纹、仿各种其它材料的成釉装饰,采用了电脑制版和各种成釉及施釉工艺装饰。

在2004年意大利博罗尼亚和里比尼亚展会上,一些国际著名公司如Ferro和Johnson Metthy等在展会上展出了各种成釉装饰的建筑陶瓷和日用陶瓷产品,它们有金属有光、亚光、闪光釉、窑变釉(反应釉)、碎纹釉,以及用它们来装饰的各种仿石图案(仿大理石、仿砂岩、仿花岗岩等)瓷砖,各种仿木纹图案瓷砖(仿榉木、仿桃木、仿橡木、仿栎木、仿红木等),还有各种仿布纹、仿丝绸、仿壁纸、仿麻织品、仿编织物图案的瓷砖,用陶瓷几乎可以仿制所有的建筑装饰材料。金属光泽釉和闪光釉、亚光和半亚光金属釉用在瓷砖装饰上,能产生特殊的高贵、豪华的装饰效果,它们既能用在三度烧腰线砖上,现在开始也能用在一次烧中、高温瓷砖上(1200°C 以上烧成)。

(2) 干粒釉装饰

干粒釉是通过二次布料技术,生产研发的瓷砖装饰新品种,它广泛用于仿古砖产品的装饰上,具有防滑、耐磨等使用效果;干粒釉属于亚光釉产品,它在瓷砖釉面上形成凹凸不平的表面,产生亚光和防滑的使用效果,在 1200℃ 以上温度下烧成,瓷砖的吸水率小于 0.3%,致密度高,耐磨强度高。

(3) 四原色喷墨印刷装饰

在陶瓷装饰材料和装饰技术中作为顶尖产品和技术当属 Ferro 公司的四原色喷墨用陶瓷油墨和陶瓷喷墨印刷技术,在 2004 年意大利里比亚展会上, Ferro 公司展出了瓷砖装饰用喷墨印刷机 TITAN700 和用该设备装饰的各种仿古砖、腰线砖和内墙砖,其耗材为陶瓷专用油墨,采用特殊材料制成的喷嘴成雾状喷出,整个操作由电脑数码控制,还可远距离传送,该设备已在欧洲售出 35 台,每台售价折合人民币

200 万,其耗材为红、黄、蓝、黑四原色油墨,每吨售价折合人民币 10 万元,但由于油墨的利用率高,特别是印刷质量高,其每平方米的装饰成本与胶辊印刷的成本大致相当,具有很大的潜在竞争力,该种装饰设备和装饰技术的成功推出,意味着陶瓷装饰技术的一场革命。

展望今后的建筑陶瓷装饰材料和装饰技术的发展,将朝着五个方面延伸,它们是:多样化(平面装饰和立体装饰、仿真装饰,干粒和液体渗花,印刷、喷墨和花纸,雕花和刻花等);功能化(如釉面耐磨和防污,夜光和闪光,抗菌、抗静电等);复合化(釉和玻璃、微晶玻璃、高分子等多元材料的复合);无公害(无放射性和重金属溶出等危害人体健康的危害);特种装饰(如喷镀、离子溅射、激光施釉等),总之,装饰材料和装饰技术发展的前景是美好的,也是无限的。

CURRENT SITUATION AND PROSPECTS OF THE CONSTRUCTION CERAMICS DECORATION TECHNOLOGY

Yu Kangtai¹ Yang Yin² Jiang Lingling³

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, 430070)

(2. Hua Zhong Normal University; 3. Dayu New Materials Co., Ltd., 528000)

Abstract

An important aspect of the construction ceramic product competition is the color and pattern competition. The competition focal point is the level of the product design and decoration materials. The decoration materials include ceramic pigment, frit, dry granular, liquid pigment, infiltrating glaze and so on. Among them, there are some new ceramic decoration materials such as metal imitating pigment, interference pigment, metal imitating glaze, rainbow colored glaze, reaction glaze, many kinds of frit, dry granular, etc. Many decoration techniques daily ceramics and artistic ceramics and the printing profession usually use are absorbed, such as hand printing, in-glaze decoration, under-glaze decoration, silk screen printing, roller printing, spray printing, etc. To minimize the distance between the construction ceramic products of China and the overseas advanced countries, the head works as what it is sufficient must try to catch up in the product decoration material and decoration technology; Not only must minimize the distance of the hardware aspect, but also must reduce the distance of the software aspect. In our country construction ceramics product will have the distinct enhancement.

Keyword: ceramic tile, decoration technology, decoration technique, metal pigment, interference pigment, spraying ink printing, dry granular, dry distribution