

文章编号: 1000-2278(1999)03-0166-04

Fe—Mn—Cr—Ni 系黑色料制备工艺的研究

吴建锋 徐晓虹

(武汉工业大学)

摘要

以废钢渣为主要原料, 添加部分化工原料, 制备出了 Fe—Mn—Cr—Ni 系无钴黑色料。采用现代测试技术对其最佳制备工艺及与基础釉的适应性进行了检测。结果表明, 在确定色料合成温度后, 废钢渣的预处理及合成色料的粒度对色料的呈色影响显著。此系色料不适应于锌釉和镁釉。

关键词 Fe—Mn—Cr—Ni 系, 无钴黑色料, 制备工艺, 与基釉适应性

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

A STUDY ON THE PROCESS TECHNOLOGY OF Fe—Mn—Cr—Ni SYSTEM BLACK PIGMENT

Wu Jianfeng Xu Xiaohong

(Wuhan University of Technology)

Abstract

Using the waste slag as a mainly raw material, and adding some industrial chemicals, the author prepared the Fe—Mn—Cr—Ni system cobalt-free Black Pigment, and studied its optimum process technology and fit with its base glazes by means of the modern test techniques. The result shows, when it synthesized temperature is determined, the preprocess of the slag and the particle size of the pigment will be influence to its color remarkably. The pigment is not suitable to zinc glaze and magnesium glaze.

Keywords Fe—Mn—Cr—Ni system, cobalt-free black pigment, process technology, fit with base glaze

1 引言

从古到今, 黑色色料及由其呈色的黑釉一直是陶瓷生产中不可缺少且较为珍贵的色料和釉。东汉时期, 我国劳动人民就开始用黑釉装饰瓷器了, 那时是用还原气氛烧出较深的黑釉。东晋时期就己能烧出呈色纯正的黑釉了。据现代研究表明, 那些黑釉都是用含铁质粘土在还原焰中烧成的, 呈色很不稳定, 制备工艺

尤其是烧成工艺难于控制和掌握。近代陶瓷工业多采用 Fe₂O₃—Cr₂O₃—Co₂O₃—MnO₂ 系黑色色料即有钴黑色料加入釉中得到黑色釉。此系黑色色料及釉虽不受烧成气氛影响, 但随着 Co₂O₃ 价格的不断升高, 这种黑色料的大批量生产和应用受到了限制。因此, 研制和生产价廉的黑色色料十分必要。本研究采用武汉钢铁集团公司的废钢渣, 配以少量工业纯的化工原料, 研制出了 Fe—Mn—Cr—Ni 系的无钴黑色料, 并采用正交设计试验找到了其最佳的制备工艺, 还对其在基釉中的

表1 因素及其位级表
Table 1 Test factor and its division

因素 位级	废钢渣预处理 A	烧成温度 B	冷却方式 C	色料粒度 D
1	A ₁ =不预磨	B ₁ =1250℃	C ₁ =炉中缓冷	D ₁ =4μm
2	A ₂ =干法预磨	B ₂ =1270℃	C ₂ =空气中急冷	D ₂ =6μm
3	A ₃ =湿法预磨	B ₃ =1290℃	C ₃ =水中急冷	D ₃ =8μm

应用进行了探讨。

2 实验

2.1 最佳制备工艺的确定

用废钢渣为主要原料,再添加少量工业纯的化工原料,色料配方范围为废钢渣 40~60%,Cr₂O₃15~25%,Ni₂O₃4~8,MnO₂6~10%。其中废钢渣的化学成分为 SiO₂16.72%,Al₂O₃2.60%,Fe₂O₃2.93%,FeO19.63%,CaO43.85%,MgO7.62%,MnO₂2.23%,f-CaO2.14%烧失 1.88%。废钢渣已是粉状,需过筛及预球磨后再配料,采用如下工艺流程制备了 Fe-Mn-Cr-Ni 系无钴黑色料:

废钢渣
其他原料
→配料→研磨→装钵→烧成→冷却→
研磨→漂洗→干燥→无钴黑色料

经试验证明,除了其配方组成对 Fe-Mn-Cr-Ni 系无钴黑色料的呈色有影响之外,废钢渣的预处理、烧成温度、冷却方式、最终色料的研磨细度对色料的呈色影响甚大。因此采用正交试验方法,以色料的明暗度 L 为指标,指标越接近于零即越小越好。以上述影响因素为考察因素,经初步试验,每个因素选三个位级进

行比较。所挑选的因素及其位级见表 1。试验的方案及结果见表 2。

表2 试验方案及结果
Table 2 Testing scheme and result

列号 试验号	A	B	C	D	指标 L
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	L ₁ =18.87
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂	L ₂ =19.12
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃	L ₃ =19.47
4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃	L ₄ =18.96
5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁	L ₅ =18.11
6	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂	L ₆ =17.54
7	A ₃	B ₁	C ₃	D ₂	L ₇ =17.12
8	A ₃	B ₂	C ₁	D ₃	L ₈ =17.88
9	A ₃	B ₃	C ₂	D ₁	L ₉ =17.34
I	57.46	54.95	54.29	54.32	因素主次:
II	54.61	55.11	55.42	53.78	ADCB
III	52.34	54.35	54.70	56.31	最佳生产工艺:
R	5.12	0.76	1.13	2.53	A ₃ B ₃ C ₁ D ₂

表3 实验中所用坯与釉的化学组成(%)

Table 3 Chemical construction of body and glaze used in our test

组成 项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	kNaO	PbO	BaO	ZnO	B ₂ O ₃
坯	74.10	18.07	0.30	0.26	1.83	0.53	4.82	—	—	—	—
锌釉	59.68	13.49	—	—	4.64	—	7.76	—	—	12.12	2.30
钙釉	65.55	13.34	—	—	8.74	—	7.30	—	—	5.07	—
钡釉	64.26	10.89	—	—	5.25	—	7.31	—	12.29	—	—
铅釉	54.80	8.04	—	—	3.93	—	2.74	10.18	—	2.00	18.31
镁釉	65.47	14.27	—	—	3.49	3.14	7.29	—	—	6.33	—

表 4 无钴黑色料与基础釉适应性的研究

Table 4 The correspondence of free-cobalt pigment to base glaze

基础釉	色料加入量	釉烧温度	L	a	b	呈色及适应性
钙 釉	5%	1250°C	9.46	1.01	0.81	黑色, 表面平滑、光亮
锌 釉	5%	1220°C	12.48	2.84	2.02	黑棕褐色, 适应性差
钡 釉	5%	1240°C	10.37	0.91	0.22	黑色、光亮、平滑
镁 釉	5%	1240°C	10.49	1.18	2.92	黑里泛红, 适应性差
铅 釉	5%	1220°C	9.14	0.98	0.76	黑色、光亮、平滑

表 5 无钴黑色料粒度分布与颜色性能关系

Table 5 The relation between the particle distribution of free-cobalt pigment and its color properties

样品号	色料粒度分布(μm) D10-D50-D90-D100	基础釉	色料加入量%	L	a	b
1	2-8-20-32	钙 釉	5	10.13	1.53	1.04
2	1-6-10-22	钙 釉	5	9.46	1.01	0.81
3	1-4-9-17	钙 釉	5	9.48	1.02	0.82
4	0.9-2-7-13	钙 釉	5	0.57	0.94	0.71

2.2 无钴黑色料与基础釉适应性研究

将最优制备工艺 $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_1\text{D}_2$ 制备的 5% 黑色料(粒度 $6\mu\text{m}$)分别加入 95% 干釉和 45ml~50ml 水中,在磁力搅拌器上分散 4min,适当调整釉浆的粘度,然后施在坯体上,干燥后放入硅碳棒炉中烧成。实验中所用的坯釉组成如表 3。

2.3 性能测试

采用 Micro Photo Sizer SKC-2000 粒度测定仪测试实验中各色料样品的粒度分布。用 $\text{D}50=x\mu\text{m}$ 表示累计重量达 50% 的颗粒的直径在 $x\mu\text{m}$ 以下。采用全自动色度计 WJC-80 测定了实验中所有样品的 L、a、b 值。结果见表 2、表 4 和表 5。

3 分析与讨论

通过差热分析及尖晶石晶体合成温度确定色料的合成温度,即 1250°C。表 1 及表 2 表明,当色料合成温度高于 1250°C 时,合成温度不再是影响色料呈色的主要因素,因素的主次为 ADCB 即废钢渣的预处理、色料粒度、冷却方式、合成温度。废钢渣的预处理分为干法研磨和湿法研磨,其细度为过 250 目筛。湿法研磨效率高,可提高废钢渣的反应活性。这一点与实验研究的结果是一致的(见表 2)。从理论上讲,为保持高温

时生成的尖晶石结构,使色料呈色稳定应采取急冷的方式。但由于此种色料为多种尖晶石的相互固溶或混晶而成,影响因素尤为复杂。研究表明(见表 2),以炉中缓冷为佳。

表 5 表明了色料的粒度与色料颜色性能之间的关系。色料是以颗粒状态分散在玻璃质的釉层中而使釉着色的物质。因此它的分散度决定着它发色的强弱和色调好坏。一般认为,颗粒太粗,色料分散不均匀,呈色不匀;颗粒太细,比表面太大,易受基础釉侵蚀,破坏原有结构,使色调发生偏移。因此,许多学者认为,色料的粒度,在能保证足够分散度的情况下,越粗越好。但色料类型不同,呈色机理各异,不能一概而论。黑釉的呈色机理是根据颜色的减色混合原理实现的,即通过 Fe-Mn-Cr-Ni 系形成的尖晶石颗粒对不同波段的可见光进行选择吸收,最终将 400~700nm 段的可见光全部吸收,从而使釉面呈黑色。从 L、a、b 值来说,即它们越接近零越黑。表 5 表明,当粒度 $\text{D}50$ 达到 $6.0\mu\text{m}$ 以下时,L 值变化不大,说明此粒度以下对黑色的深浅影响不明显;而 a、b 值随粒度减小而减小,说明粒度减小,样品颜色变黑。

任何色料晶体在基础釉中的溶解是不可避免的,被溶解晶体所含的着色离子 M^{n+} 将以离子态分散在釉熔体中。这样悬浮在基釉中的色料晶体和以离子态分

散在基釉中的 M^{n+} 离子对呈色均有贡献。基釉的组成和结构会影响被溶解的着色离子的配位环境,从而影响它的吸收特性。一般来说,在酸性氧化物含量较高的基釉中,着色离子倾向向低价态转变;在碱性氧化物含量较大的基釉中,着色离子倾向向高价态转变。

着色离子价态的改变必然导致其吸收特性的变化。即使着色离子的价态不发生改变,若与其相邻的正离子种类不同,也会显著影响其着色。 M^{n+} 在釉玻璃中所处的配位环境为 $O-M^{n+}-O-R$, 若 R 离子的价数越低,半径越大,则 $R-O$ 键的强度越小,氧电子云偏向 M^{n+} 一侧的程度越大,即氧离子对 M^{n+} 的作用越强。其晶体场分能 Δ 值增大即 $d-d$ 跃迁能增加,吸收波长减小;反之,吸收波长增加。当与 M^{n+} 相邻的正离子依次是 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 时,其吸收波长由长变短,由于 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 均为铜型离子,极化效应强,对 M^{n+} 吸收波长的改变更为显著。这一点可由表 4 的结果得到证明。

$Fe-Mn-Cr-Ni$ 系无钴黑色料适应于钙釉、钡釉及铅釉,其 L、a、b 值均小于锌釉和镁釉。该色料不适应于锌釉和镁釉的另一个原因是基釉中的 ZnO 和 MgO 会与色料发生置换反应,分别生成红色的 $ZnFe_2O_4$ 尖晶石和淡绿色的 $MgCr_2O_4$ 尖晶石,从而使得色料黑

里泛红(表 4 锌釉中 a 值较大)或黑里泛绿(表 4 镁釉中 b 值较大)。

4 结 论

利用废钢渣可生产 $Fe-Mn-Cr-Ni$ 系无钴黑色料。在色料合成温度确定之后,废钢渣需进行预处理(湿法球磨过 250 目筛),对色料呈色影响显著。合成色料时缓慢冷却对呈色有利。色料的粒度以 $6\mu m$ 左右为好。此系无钴黑色料适应于钙釉、钡釉及铅釉,但不适合于锌釉和镁釉。

参 考 文 献

- 1 袁怡松等. 颜色玻璃. 北京:轻工业出版社,1987
- 2 张旭东,何文等. 合成 $CO_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3-MnO_2$ 系高温黑色料最佳工艺条件的探讨. 中国陶瓷,1996.3
- 3 刘朝荣. 工业技术应用数理统计方法. 武汉:湖北科学技术出版社,1985
- 4 司志胜. 廉价黑色色剂的研究. 陶瓷工程,1998.2
- 5 浙江大学. 硅酸盐物理化学. 北京:中国建筑工业出版社,1980