

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2014.05.010

碱土金属的含量对釉面质量的影响

况学成^{1,2}, 张明珠¹, 殷敏¹

(1.景德镇陶瓷学院, 江西 景德镇 333403; 2.高安市陶瓷工程中心, 江西 高安 330800)

摘要:研究了内墙砖底釉和面釉中二价碱土金属氧化物含量对釉面质量的影响, 通过对釉面表现性、始熔点、显微结构的分析发现, 当面釉中碱土金属氧化物的含量和底釉中的碱土金属相近或相等时, 釉面质量最好。本研究对陶瓷釉料配方的优化, 釉面缺陷的改善以及企业的生产实践都很有指导意义。

关键词: 碱土金属; 釉面质量; 生产实践

中图分类号: TQ174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2014)05-0502-05

Effect of the Content of Alkaline Earth Metals on Glaze Quality

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

(1. Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. Gaoan Ceramic Engineering Center, Gaoan 330800, Jiangxi, China)

Abstract: This paper investigated the effects of the content of alkaline earth metals on the quality of ground and surface glazes of the interior wall tiles through a series of experiments. Analysis of the glaze appearance, initial melting point and microstructure suggests that the glaze is the best in quality when the content of alkaline earth metals in the surface glaze is similar or equal to that of the ground glaze. This study is expected to provide some guidance for the optimization of ceramic glaze recipes, the reduction of glaze defects and the production of enterprises.

Key words: alkaline earth metal; glaze quality; practical production

0 引言

近年来, 家庭装修越来越强调个性化特征, 釉面内墙砖便应运而生。釉面内墙砖, 又称瓷片或瓷砖, 具有强度高、防潮、抗冻、耐酸碱、绝缘、表面光滑易于清洗、装饰效果强等性能特点, 故被广泛用作厨房、浴室、卫生间、实验室、医院等室内的墙面、柱面、台面等部位的装饰^[1, 2]。经过调查发现, 无论大小企业的瓷砖, 其釉面均存在不同程度的缺陷, 如针孔、水波纹等^[3-9]。而碱土金属的含量对釉面质量起着非常重要的作用, 如CaO可以降低高硅釉的粘度, 提高釉的流动性和釉面光泽度; ZnO可使釉易熔, 降低高温釉的烧成温度, 对釉的力学强度、弹性、熔融性能和耐热性能均能起到良好的作用, 还能增加釉的光泽度、白度, 增大釉的成熟温度范围^[10]。因此, 研究面釉中碱土金属

氧化物的含量, 确定合适的配方, 对提高内墙砖釉面的质量及档次, 增强市场的竞争力, 提高经济效益, 具有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

钾长石、硼砂、重钙、碳酸钾、白云石、碳酸钡、石英、硼酸、氧化锌、高岭土。

1.2 实验仪器与设备

1600 °C高温熔块炉、球磨机、烧杯、电子秤、量筒、DIL402PC热膨胀仪、TSE-2型台式扫描电子显微镜、1200 °C快速升温箱式电炉。

1.3 实验内容

1.3.1 熔块的制备

内墙砖由三部分构成, 坯体、底釉层和面釉

收稿日期: 2014-06-07。

修订日期: 2014-06-25。

通信联系人: 况学成(1965-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2014-06-07.

Revised date: 2014-06-25.

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

E-mail: kxcxsj-01@163.com

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，但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。本课题参考釉的研究进展与施釉工艺的演变研究^[11, 12]，围绕底釉的碱土金属氧化物含量设计一系列面釉，探讨面釉碱土金属氧化物含量对釉面质量的影响。为了使研究更接近生产实践，所用的素坯、熔块及面釉原料均取自某家釉料公司。表1为该釉料公司底釉的化学组成。

将长石、硼砂、白云石、石英、重钙等粉状原料分别过80目筛，按配方称量配料，充分混合均匀，待熔块炉中加热至1530℃时，加入混好的原料熔融，保温80 min，观察熔块为透明状时，迅速倒入水中淬冷，得到的碎玻璃体即为制备好的熔

块。以底釉的二价碱土金属氧化物含量为基础，设计系列面釉，具体配方列于表2，其化学组成另列于表3。

1.3.2 釉浆的制备

称取188 g熔块和12 g高岭土，加0.6%(wt.%)的甲基、0.06%(wt.%)三聚和40%的水，将其混合，球磨20 min制成釉浆备用。

2 结果分析与讨论

2.1 釉面性状

为结合实际生产，烧成制度也是跟随某厂家的烧成制度，最高烧成温度1100℃，烧成周期50 min。取烧好的瓷片于光亮处观察，同时按照标准选取五个合适的点，测其光泽度，取平均值填于表4。

从表4中，可以看出，随着配方中的碱土含量的变化，釉的外观性状也发生较明显的区别，釉面

表1 底釉熔块的化学组成(wt.%)
Tab.1 Chemical composition of ground glaze (wt.%)

Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	B ₂ O ₃	TiO ₂	Content of alkaline earth oxide
Composition	59.50	3.45	0.14	18.39	1.34	2.97	2.68	0.05	1.21	9.65	19.95

表2 熔块的原料组成(wt.%)
Tab.2 Material composition of frit (wt.%)

No.	Potash feldspar	Tripe superphosphate	Quartz	Dolomite	ZnO	H ₂ BO ₃	BaCO ₃	KNO ₃	Content of alkaline earth oxide
1	31	11	39	5	4	7	2	1	16.45
2	29	15	38	5	4	6	2	1	19.20
3	28	18	36	5	4	6	2	1	21.40
4	27	17	34	9	4	6	2	1	23.57
5	26	17	33	12	4	5	2	1	25.71

表3 原料的化学组成
Tab.3 Chemical composition of material (wt.%)

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	IL
Potash feldspar	81.80	8.81	0.12	0.05	0.46	8.14	0.08	0.03	—	—	—	0.45
Quartz	98.86	0.54	0.05	0.07	0.13	0.05	0.01	0.04	—	—	—	0.22
Tripe superphosphate	0.88	0.31	0.04	53.18	2.14	0.01	0.25	0.01	—	—	—	43.15
Dolomite	2.94	0.39	0.07	32.86	20.61	0.03	0.01	0.01	—	—	—	42.81
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.97	—	0.03
H ₂ BO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56.2	43.8
BaCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	77.7	—	—	22.3
KNO ₃	—	—	—	—	—	46.59	—	—	—	—	—	53.41

表4 釉的碱土金属含量(mol %)和性状
Tab.4 Alkaline earth oxide and properties of glaze (mol %)

No.	Content of alkaline earth oxide	Performance of glaze
1	16.45	not smooth, glossiness is 88.4, many pinholes
2	19.20	smooth, glossiness is 91.4, a little pinholes
3	21.40	smoother, glossiness is 93.8 no pinhole
4	23.57	Smooth, glossiness is 83.8, many pinholes
5	25.71	not smooth, glossiness is 71.2, a lot pinholes

质量呈现一个从较好到好再到差的过程。其中2和3号光泽度较好,总体来说3号面釉质量最好,其碱土金属含量和底釉最相近。当面釉中MgO、CaO、BaO和ZnO和SrO等二价碱属金属氧化物增多时,特别是钙镁等过多时,会使釉面结晶,导致釉层失透,形成无光釉面^[13],如上表中5号釉面,这也是形成无光釉的普遍方法之一。

2.2 釉料的始融温度

取磨好的料浆注浆成型,放101型电热鼓风干燥箱中110℃下干燥20 min,然后脱模修成圆柱形长条,置于1200℃快速升温箱式电炉中,1000℃烧1 h,自然冷却,然后修成25 mm规则圆柱体,放在德国DIL402PC热膨胀仪中测试釉料的始熔点。图1为1到5号釉料的始熔点图片。

釉的烧成过程是一个物理化学过程,釉料脱水、氧化分解和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称终熔^[14]。由釉料的始熔点曲线图可知,二价碱含量对始熔点的影响很大。图1表明,二价碱土金属氧化物含量越高,釉的始熔温度越低。一般来说,成熟温度范围一定的釉料,始熔点高的釉面没有或极少有针孔,始熔点偏低,气孔被过早地封闭,该分解排出的气体还未完全排出,形成小釉泡,待温度升高,气体冲破釉面逸出形成针孔。由上图可看出,1号的始熔点最高,但1号釉面质量并不好,其石英含量较高,高温粘度大,流动性不好,影响釉的正常成熟并使熔融范围变窄,导致釉面不平整。实际生产中,如果釉的熔融温度范围过窄,将会影响到烧成控制,容易产生生釉或流釉等各种釉面缺陷。3号始熔点就相对较高,釉面性能很好。

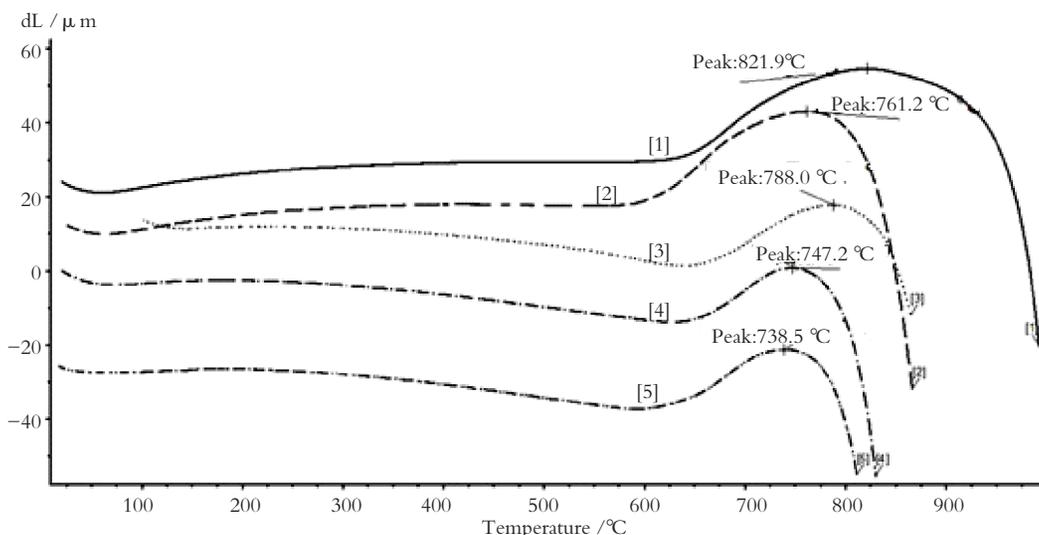


图1 1-5号釉料的始熔点曲线图

Fig.1 Curves of initial melting points for glazes No.1-5

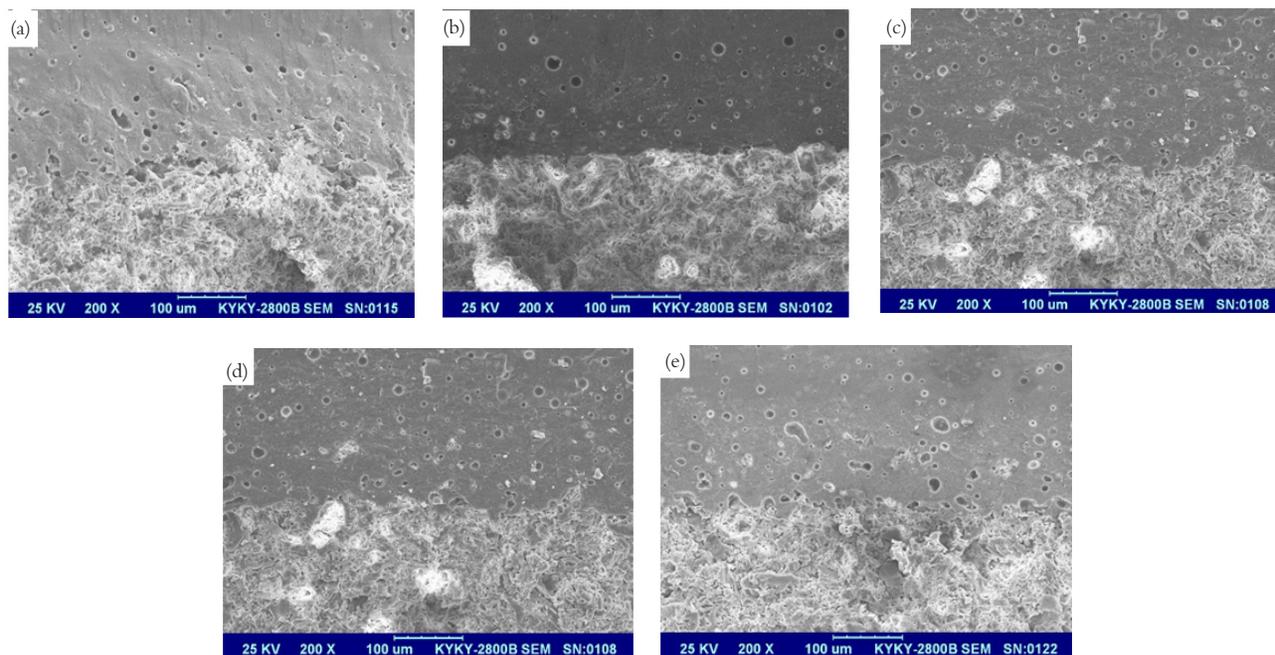


图2 五种釉料的SEM照片

Fig.2 SEM images of five glazes: (a) No. 1; (b) No. 2; (c) No. 3; (d) No. 4; (e) No. 5

2.3 釉坯的断面结构

为进一步观察釉层内部的变化情况,特取釉坯断面磨成薄片,经无水乙醇清洗后镀金,置于TSE-2型台式扫描电子显微镜(SEM)下观察釉层内部反应及气泡的分布情况,图2为各釉料对应的釉面砖断面的扫描电镜图片。

内墙砖在素坯上施上下两层釉,靠近素坯的釉称为底釉,具有与坯体密着与面釉融合的性质;施在底釉上的叫做面釉,具有足够的化学稳定性,硬度和光洁度,光滑美观,并能增加产品装饰效果等功能。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,底釉中部分成分氧化分解产生的气体穿过面釉排出^[15]。在烧成带,底、面釉处于熔融状态,互相反应,在窑炉气氛作用下,底、面釉发生物理化学反应,形成致密的整体。当底、面釉的成分差异很大时,两者反应会比较剧烈,如图(a)、(d)和(e)所示。由于面釉和底釉的碱土金属氧化物含量差异较大,所以两者相互侵蚀较严重,边界线已经很模糊,面釉和底釉反应很剧烈,有大量气孔产生。由上图可看出,b图和c图所示面釉断面较好,不仅边界线清晰,而且面釉和底釉中气泡很少。主要原因是因为面釉和底釉中碱土金属氧化物含量接近,面釉和底釉高温反应平缓。其中以与底釉碱含量最接近的3号釉面质量最佳。

2.4 施釉工艺的影响

施釉的厚薄对釉面质量也有一定的影响,薄釉层在煅烧时,由于高温下釉中某些成分的扩散,组分改变比厚釉层相对大,釉的膨胀系数降低很多,使坯釉膨胀系数相接近,同时中间层相对厚度增加,有利于提高釉的压应力,使坯结合良好^[10]。在烧成过程中,釉层愈薄,气泡排出的时间愈短,釉层愈厚,气泡在同等行程下达到釉面的时间要长,这时气泡长得愈大,易造成针孔缺陷^[16]。但是釉层也不能太薄,太薄容易发生干釉现象。为结合实际生产,所用坯体均取自某厂生产线上已经施过底釉的坯体,通过控制刮釉的速度来控制釉层厚度,经过多次实践,当速度为0.15 g/mm时,得到的釉层厚度和实际生产基本一样。

3 结论

(1)碱土金属氧化物的含量对内墙砖釉面质量有着很大的影响,在其它成分不变的情况下,底釉和面釉的碱土金属氧化物含量相近或者相等时,底釉和面釉高温下反应平缓,可以确保良好的釉面质量。底釉和面釉中碱土金属氧化物含量相差越大,高温反应越剧烈,釉中气泡越多,釉面质量越差。

(2)在本实验条件下,当其它成分不变时,二价碱土金属氧化物含量越高,釉的始熔温度越低。

(3)以0.15 g/mm匀速刮釉时,可以得到合适的釉层厚度。

参考文献:

- [1]孙永泰. 陶瓷墙地砖工艺装备发展趋势[J]. 山东陶瓷, 2004, 27(1): 37-39.
SUN Yongtai. Shandong Ceramics, 2004, 27(1): 37-39.
- [2]魏先斗. 陶瓷材料的结构功能及其发展前景[J]. 机械工程师, 2006, (4): 122-124.
WEI Xiandou. Mechanical Engineer, 2006, (4): 122-124.
- [3]薛志勇. 釉面主要缺陷的原因及其解决办法[J]. 中国建材, 2003, 3: 75-76.
XUE Zhiyong. China Building Materials, 2003, 3: 75-76.
- [4]李美娟, 王友法. 彩釉墙地砖釉面针孔和釉泡缺陷分析[J]. 陶瓷, 1999, (1): 42-45.
LI Meijuan, et al. Ceramics, 1999, (1): 42-45.
- [5]左鹏鹰, 李秋均. 建筑陶瓷釉面缺陷的探讨[J]. 贵州建材, 2005, (3): 13-14.
ZUO Pengying, et al. Guizhou Building Materials, 2005, (3): 13-14.
- [6]薛志勇. 釉面主要缺陷的产生原因及其克服办法[J]. 福建建材, 2005, (2): 26-27.
XUE Zhiyong. Fujian Building Materials, 2005, (2): 26-27.
- [7]余端略, 刘建华, 刘文茂. 几种釉面缺陷的影响因素分析[J]. 中国陶瓷工业, 2009, 15(5): 33-34.
YU Duanlve, et al. China Ceramic Industry, 2009, 15(5): 33-34.
- [8]李莉, 张培志. 釉面针孔缺陷的形成机理研究[J]. 陶瓷, 2012, (6): 22-25.
LI li, et al. Ceramics, 2012, (6): 22-25.
- [9]程鹏. 内墙砖釉面缺陷探讨及解决方法[J]. 佛山陶瓷, 2010, 20(10): 4-5.
CHENG Peng. Foshan Ceramics, 2010, 20(10): 4-5.
- [10]马铁成. 陶瓷工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 第二版. 2013.
- [11]任强, 杨元东, 陈娟妮, 等. 无铅透明熔块釉的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(2): 215-218.
REN Qiang, et al. Journal of Ceramics, 2013, 34(2): 215-218.
- [12]李其江, 张茂林, 吴军明, 等. 明清以来景德镇陶瓷施釉工艺的演变研究[J]. 陶瓷学报, 2012, 33(3): 401-404.
LI Qijiang, et al. Journal of Ceramics, 2012, 33(3): 401-404.
- [13]曾怡容. 始熔点、高温粘度与釉面质量(上) [J]. 河北陶瓷, 1984, (1): 28-30.
ZENG Yirong. Hebei Ceramics, 1984, (1): 28-30.
- [14]杨少明. 低温无铅透明釉的研究[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(1): 66-70.
YANG Shaoming. Journal of Huaqiao University(Natural Science), 2000, 21(1): 66-70.
- [15]杨齐红. 双层反应釉陶瓷产品烧成制度[J]. 佛山陶瓷, 2011, 4(21): 15-17.
YANG Qihong. Foshan Ceramics, 2011, 4(21): 15-17.
- [16]盛振宏, 赵达峰. 国内外日用瓷釉中气泡的研究[J]. 中国陶瓷, 2000, 5(36): 15-17.
SHENG Zhenhong, et al. China Ceramics, 2000, 5(36): 15-17.