

文章编号:1000-2278(2005)01-0042-07

陶瓷增白剂的研制

董伟霞 马光华 陈怡

(景德镇陶瓷学院,333001)

摘要

本研究以偏高岭石、锆英石和氧化铈等为主要原料研制增白剂。首先,通过正交试验法和单因素试验法优化确定出增白剂的最佳配方和最佳制备工艺。在此基础上,将增白剂添加到坯料中,考察了增白剂颗粒度、辅助原料以及烧成制度等因素对增白剂在坯体中增白效果的影响,从而研制出增白效果良好的坯体添加剂。

试验研究表明:锆英石、偏高岭石和氧化铈等的引入及其添加量以及它们之间的配方比例会影响增白剂的增白效果;辅助原料滑石、锂辉石等的引入也有利于进一步提高坯体的白度;同时,滑石和锂辉石的引入还能降低坯体的烧成温度,减少能耗,锂辉石还能缩短烧成周期。另外,经研究发现,烧成温度及保温时间等其他因素也会对增白剂的增白效果产生影响。

关键词:增白剂,锆英石,偏高岭石,氧化铈

中图分类号:TQ174.4 文献标识码:A

1 前言

随着科学技术的发展与人们生活水平的提高,人们对建筑陶瓷产品的要求越来越高,建筑陶瓷工业的发展也越来越快。为了适应建筑陶瓷业的发展,各种旨在提高建筑陶瓷产品档次与品质的添加剂应运而生,这些陶瓷添加剂主要有坯用添加剂、釉料用添加剂和防污剂。这些陶瓷添加剂能大大减少产品生产过程的能耗,进一步提高产品的质量。品种丰富的功能性添加剂还能满足不同人对不同陶瓷产品的需求。随着人们对品质上乘同时外形美观的建筑产品需求量的不断增大,同时随着市场竞争日趋激烈,降低成本是必经之路。然而劣质原料所产生的色素会导致坯体白度降低,因此在建筑产品的制造过程中,要使其提高档次,提高产品的白度就显得尤为重要。从而开发生产工艺简单、遮盖力强的增白剂迫在眉睫。

目前,市场上的添加剂品种丰富,但研究较多的是在基础釉中添加乳浊剂,使釉面白度提高。然而对直接添加在坯料里的增白剂的研究还较少,由于坯体的颜色较重、白度低,如果把产品的坯体白度提高,则

坯体表面的反射系数就会大,而釉的乳浊度也会相应地增大,产品的白度就能更进一步得到提高,从而更大程度地降低了生产成本。所以,研制坯用增白剂具有很重要的现实意义。

我国蕴藏着丰富的泥土资源,但白度还满足不了高档产品生产的指标,极大地限制了它的工业应用。因此,本文研究添加陶瓷坯体的增白剂,以充分开发利用这些泥土资源,研制出高档次、高附加值的产品,从而为我国的建筑卫生陶瓷工业进一步的发展打下坚实的基础。而且所研究的增白剂的原料来源丰富,价格也不贵,制作工艺又不复杂,烧成范围较宽,易控制,用于生产建筑陶瓷产品有一定经济社会效益。

2 试验

2.1 试验基本原理及过程

增白剂之所以能产生增白的效果有多方面的原因:第一,增白剂中含有具有乳浊效果的原料,能对坯体的深色产生遮盖作用,从而提高坯体的白度;第二,增白剂中引入了本身白度较高的原料,从而使坯料的

收稿日期:2004-09-21

作者简介:董伟霞,女,硕士生

整体白度得到提高;第三,增白剂中含有具有漂白效果的原料。本试验正是在增白剂中添加了锆英石等具有乳浊效果的原料,引入了本身白度较高的偏高岭石以使坯体增白。

本试验过程主要由五部分组成:第一批试验为添加主要原料为偏高岭石和锆英石的单因素试验,第二批试验为添加的主要原料为偏高岭石和氧化铈的正交试验,第三批试验为添加主要原料为偏高岭石、氧化铈和锆英石的正交试验。第四批试验为添加主要原料为偏高岭石和氧化铈(不纯)的正交试验。第五批试验为添加主要原料为偏高岭石、氧化铈(不纯)和锆英石的正交试验。

2.2 原料来源与组成

化工原料:氧化铈(99%),产地:内蒙古包头

泥料:3种。白度分别为:低白泥1#—47.5;低白泥2#—52.5;中白泥—53.5。

2.3 工艺参数

球磨参数:料:球:水=1:1.8:1;
增白剂添加量:5%,8%,10%,12%,15%;
烧成气氛:氧化气氛;
增白剂的煅烧温度:1140~1160℃;
试验每次制成的试片的重量为50g。

3 结果分析与讨论

3.1 增白剂组成对增白剂效果的影响

在本试验中,考虑到在坯体中只加入单种乳浊剂,其成本较高,会减小企业的生产效益,所以本试验主要选用了超白偏高岭石,然后分别添加了锆英石、氧化铈,以及它们的复合物。

3.1.1 偏高岭石对增白剂效果的影响

偏高岭石是以煅烧后的高岭石为主要成分的粘土(岩)。偏高岭石属于层状硅酸盐矿物,因它本身具有片状结构、白度高、可塑性高而且煅烧加工后具有良

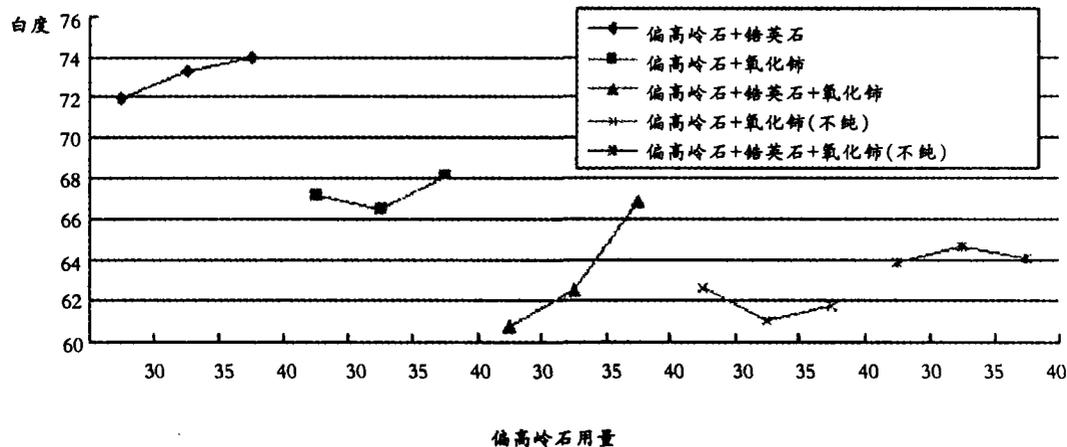


图1 白度随偏高岭石加入量变化的趋势图

Fig.1 The relation between the quantity of the metakaolin and the whiteness

表1 矿物原料的化学组成与产地

Table1 The chemical composition and producing areas of the mineral materials

组成原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	ZrO ₂	Li ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	I.L.	产地
偏高岭石	45.06	35.99	3.25	0.30	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	14.03	江西
滑石	62.96	-	0.03	0.43	30.72	0.14	0.02	-	-	-	-	-	-	5.26	湖南
锂辉石	68.0	22.0	0.07	0.25	0.2	1.0	1.0	-	-	7.70	0.30	0.2	0.2	-	澳大利亚
锆英石	32.5	0.37	0.16	0.05	0.02	0.01	0.01	-	66.25	-	-	-	-	0.30	山东

好的绝缘性、遮光性等特点,从而使它广泛地应用在陶瓷、电瓷、搪瓷等工业中。将它添加到增白剂中能利用它本身高白的性能而提高坯料的整体白度。图1是坯体白度随偏高岭石加入量变化的趋势图。

从第一批试验和第三批试验的趋势图可看出,随着偏高岭石加入量的提高,白度逐步提高,这表明偏高岭石对坯体白度的提高起着主要作用,这是由于煅烧后高纯度偏高岭石本身已具有较高的白度,随着它加入量的增加,坯体的整体白度随之增大。

从第二批和第四批试验的趋势图可看出,偏高岭石的加入量最大时,坯体的白度提高最明显。而当偏高岭石加入量取中间值时,白度有所下降;从第五批试验的趋势图可看出,偏高岭石加入量取中间值时,坯体白度最高。出现以上现象可能是由于试验的误差所造成的。

3.1.2 锆英石对增白剂效果的影响

锆英石在增白剂中起了主导增白作用。当锆英石加入坯体,煅烧之后在坯体中形成很多微小的晶粒,以微粒形式分散于坯体中。由于锆英石所形成晶粒的折射率与基础坯体当中其它成分晶粒的折射率存在一定的差值,当光线进入坯体后,在坯体内的晶界处产生反射与折射。由于微粒数量众多,造成光的大量散射与漫反射,从而产生较好的乳浊效果,使坯体白度得以提高。本实验的最佳用量为14%~16%。

硅酸锆的细度也是影响其坯体增白性的重要因素。细度越细,则分散度越好,其增白效果越好,质量也较好。

3.1.3 氧化铈对增白剂效果的影响

氧化铈在坯体中也起到乳浊剂的作用,其乳浊机

理与锆英石基本一致。所不同的是氧化铈的折射率更高,对入射光线有更强的散射和漫反射能力,从而有利于提高坯体的白度。但是尽管氧化铈的折射率高于锆英石,但试验发现增白效果没有单纯添加锆英石好,这可能是由于氧化铈是稀土氧化物,具有较高的活性,易与坯体中其它物质发生反应,形成一种新的化合物,导致氧化铈晶粒的减少或在坯体烧成过程中起矿化剂的作用,降低了坯体的烧结温度,使坯体在高温时产生大量的液相,导致部分锆英石熔融,在冷却过程中,易形成大量的玻璃相,从而减少了锆英石晶粒的数量,使其乳浊效果变差。

3.2 辅助原料对坯体性能的影响

3.2.1 锂辉石和滑石复合原料对坯体性能的影响

锂辉石和滑石复合原料的引入也可以进一步提高坯体的白度,因为乳浊效果的强弱与乳浊相半径大小、分布均匀程度及密集程度有密切关系。乳浊相粒子越小,分布越均匀,密集程度越高,则乳浊度越大,乳浊效果越好,而锂辉石中含有微量的 P_2O_5 ,它能起到矿化作用,从而促使坯体中析出均匀细小的粒状锆英石晶体。因此,含少量锂辉石的坯体中的锆英石晶体颗粒细小,分布均匀,且数量多,能在一定范围内提高坯体的白度^[2]。而滑石可以在坯体中形成液相,加速莫来石晶体的形成,同时扩大烧结温度范围,从而提高坯体白度。

在单因素试验中,选出最优配方后,做了添加锂辉石和滑石复合原料的对比试验。通过试验发现,当在坯体中添加锂辉石和滑石的复合原料后,坯体的白度提高了8.9%,单因素试验中坯体白度随添加锂辉石和滑石复合物的变化见图2。

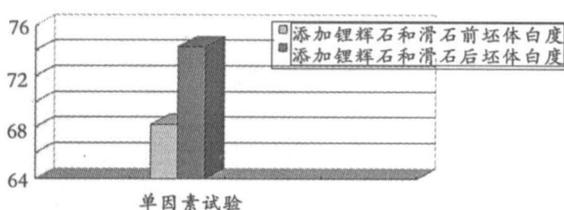


图2 单因素试验中坯体白度随添加锂辉石和滑石的变化图

Fig.2 The relation between the spodumene/talc and the whiteness

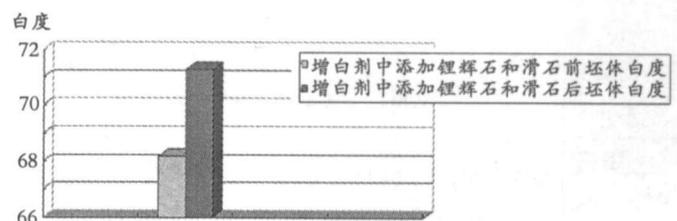


图3 第三批试验中优化配方坯体白度随增白剂中添加锂辉石和滑石的变化图

Fig.3 The relation between the spodumene/talc and the whiteness in the third experiment

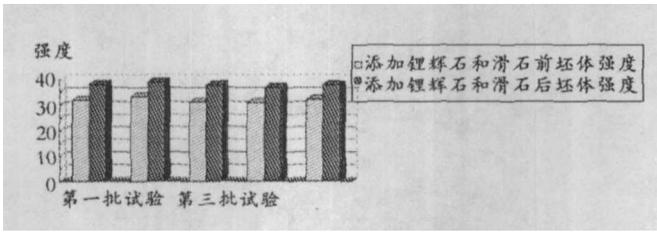


图 4 坯体强度随锂辉石和滑石添加变化的趋势图

Fig.4 The relation between the quality of the spodumene/talc and the strength

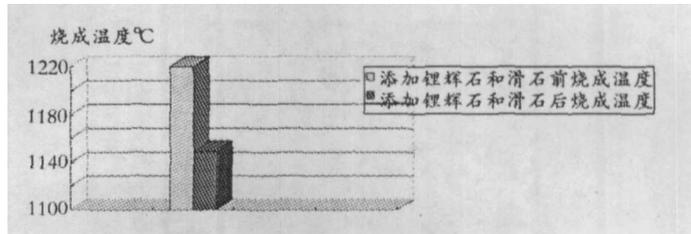


图 5 坯体烧成温度随锂辉石和滑石加入变化趋势图

Fig.5 The relation between the quality of the spodumene/talc and the firing temperature

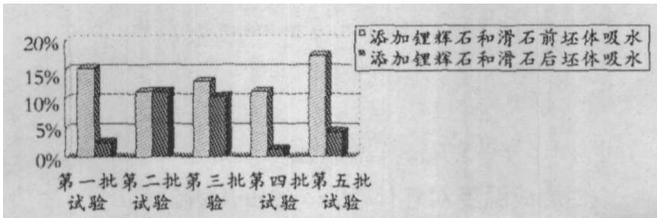


图 6 坯体吸水率随锂辉石和滑石加入变化趋势图

Fig.6 The relation between the quality of the spodumene/talc and the water absorption

在第三批试验中,选出最优组合,做了在增白剂中引入锂辉石和滑石的复合物的对比试验。通过试验发现,当在增白剂中引入滑石和锂辉石后,再添加到坯体后,坯体的白度平均提高了 4.5%,坯体白度随增白剂中添加锂辉石和滑石复合物的变化见图 3。

本研究使用了锂辉石来取代长石,以降低烧成温度。锂辉石所含的锂在元素周期表中是第三号元素,锂离子半径为 0.78A,是金属中最小的,因而电场强度高,化学活性大,有极强的熔剂化作用。另外,在一个较大区域中,其热膨胀系数为负值。正是由于这种特性,使得在制品中添加锂辉石能提高机械强度、抗热震性并使之具有良好的化学稳定性^[2]。

为了降低烧成温度,同时增强坯体力学强度,试验过程中还引入了锂辉石和滑石的复合原料。通过试验发现,当加入锂辉石和滑石的复合原料后,坯体的强度平均提高了 18.52%,坯体强度随锂辉石和滑石的添加的变化趋势见图 4。

引入锂辉石和滑石复合原料还能缩短烧成周期。通过试验发现,当加入锂辉石和滑石的复合原料前,烧成温度在 1220℃,坯体生烧,吸水率很大,平均为 13.6%,当加入锂辉石和滑石复合原料时,其烧成温度可降低到 1150℃,其保温时间从 30 分钟降低到 10 分钟。通过试验还发现,当加入锂辉石和滑石的复合

原料后,坯体的烧成温度平均降低了 6.08%,坯体烧成温度随锂辉石和滑石的添加变化的趋势见图 5。当加入锂辉石和滑石的复合原料后,坯体的吸水率平均下降了 53.6%,坯体吸水率随锂辉石和滑石的添加的变化趋势见图 6。

3.2.2 石灰石对坯体性能的影响

石灰石是一种具有漂白效果的原料。由于它价廉、无毒、色白、资源丰富,在配方中混合引入后,烧成时分解形成的活性氧化钙具有很强的化学活性,可以与坯体中其它原料引入的着色氧化物发生化学反应,形成钙盐或含钙的复盐,降低了着色氧化物的发色能力,从而实现增白作用。同时石灰石能促进乳浊也是因为所含钙离子在高温时可抑制锆英石中锆离子的晶型转化,从而促进其析晶。如果石灰石加入量过小,它的漂白作用得不到充分发挥,增白效果并不显著。加入量过多,容易形成坯泡,同时对乳浊效果有显著降低作用。石灰石的用量一般控制在 8%~10%。

3.3 其他因素对坯体增白效果的影响

3.3.1 增白剂加入量对坯体增白效果的影响

试验表明,当增白剂加入量为 5%、8%、10%、12%、15%时,坯体的增白效果并不显著,这是由于当增白剂所占比例过小时,具有增白效果的原料的绝对含量过小,导致增白效果不明显。当加入量为 30%时,可以达到较好的增白效果。

3.3.2 增白剂颗粒度对坯体增白效果的影响

当增白剂颗粒充分球磨后,增白效果显著。但球磨颗粒过细时,增白效果会下降。这是由于增白剂中的乳浊剂的乳浊效果与乳浊剂的粒径密切相关。从理论上讲,粒子越细,单位重量的微粒形成的表面积越大,对光的散射越强,因而遮盖力越高。但当颗粒小于可见光波长的一半时,光波波动可不受阻碍地绕过微

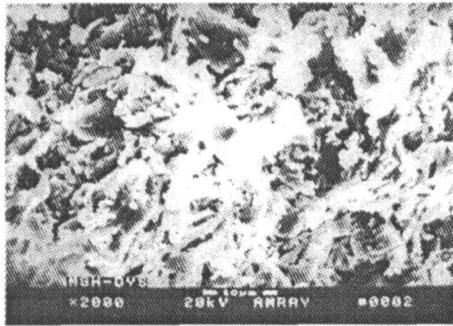


图7 第一批单因素试验试片扫描图像

Fig.7 The SEM picture of the body of the first experiment

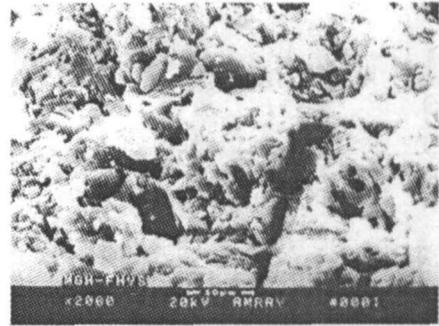


图8 第三批复合因素试验试片扫描图像

Fig.8 The SEM picture of the body of the third experiment

粒前进,因而遮盖力下降,以致透明。因此,必须将增白剂粒度控制在相当于可见光波长的数量级,并使粒度分布尽量狭窄。这是因为当不同大小粒子尺寸差异小时,在坯体形成过程中的熔解和析晶速度相近,从而在坯体中的残余相和析出相的尺寸相差就小,这些粒子在坯体中形成数以万计其散射能力相近的散射源,因此使得其粒子在整个坯体表面上分布均匀,散射能力强,乳浊效果好,从而很好地提高了坯体的白度。

虽然理论上乳浊剂微粒越细越接近可见光波长0.4~0.75微米越好,但通过试验发现,如果增白剂微粒研磨过细,会使试片表面的缺陷增多。当该微粒的平均粒径为1.66微米,其增白效果较好。

3.3.3 烧成制度对坯体增白效果的影响

(1) 保温时间对坯体增白效果的影响

在坯体的烧制过程中,对坯体进行了保温,这主要是为了尽量拉平电炉内同一断面不同部位及坯体内外部的温差,使坯体各部分物理化学反应均匀、完全,使坯体的组织结构趋于一致。通过试验发现,当保温时间为5分钟时,由于保温时间过短,坯体的白度没有得到明显提高。而当保温时间为30分钟时,坯体的白度明显下降,其原因是:保温时间过长,玻璃相过多,会熔掉部分增白剂,引起增白剂效果下降。当保温

时间为10分钟左右,其增白效果最好。

(2) 烧成温度对坯体增白效果的影响

通过试验发现,如果烧成温度过低,坯体生烧,颜色偏黄,吸水率高,强度不高;而当烧成温度过高时,坯体过烧,颜色青黄,也达不到增白效果。经过本次试验表明,烧成温度控制在1150℃左右时,坯体成瓷,而且增白效果较好。

(3) 冷却制度对坯体增白效果的影响

冷却制度对于坯体的白度也具有至关重要的作用。由五批试验结果可知:当烧成温度在1150℃,采取急冷时,所得的坯体白度较高;当烧成温度到了1150℃,自然冷却时,所得的坯体白度很差。这是因为冷却初期温度较高,这时如冷却速度较慢则相当于保温阶段的延长,晶粒长大,数量减少,使散射源的数量减少,从而降低了坯体的乳浊效果,影响了坯体的白度。

(4) 单因素和复合因素对坯体增白效果的影响

通过这五批试验发现:第一批和第二批的单因素试验的增白效果普遍比复合因素试验的增白效果好。选出第一批单因素的优化配方和第三批复合因素的优化配方,制成试片(以下分别用试片1和试片2表示),对两种试片分别进行扫描分析(见图7,图8)。

从扫描图像可发现:

表2 第一类增白剂的主要原料

Table2 Main Materials of the first whitening agent

原料	偏高岭石	二氧化硅
含量	80%	20%

表3 第二类增白剂的主要原料

Table3 Main Materials of the second whitening agent

原料	偏高岭石	氧化钾
含量	80%	20%

(1) 试片1中的颗粒明显比试片2中的颗粒小。试片1中大部分晶粒的粒径在2微米以下,而试片2中的大部分晶粒的粒径在3—4微米之间。产生这种情况的原因有二:第一,可能是试片2在烧结过程中内部形成低共熔物。第二,可能是复合添加剂锆英石和氧化铈这两种原料之间,一种原料对另一种原料产生矿化作用。其原因是由于氧化铈是稀土氧化物,具有较高的活性,易在坯体烧成过程中起到矿化剂的作用,从而降低了坯体的烧结温度,导致坯体在高温时产生大量的液相,使部分锆英石熔融,在冷却过程中形成大量的玻璃相,从而减少了锆英石晶粒的数量,最终导致其乳浊效果变差。在坯体中,如果粒子越细,单位重量的微粒形成的表面积越大,对光的散射越强,因而遮盖力越高,乳浊效果越好,从而白度提高。所以,试片2中晶粒较大是造成白度较低的原因之一。

(2) 从晶粒数量上来看,由于试片2中晶粒的颗粒较大,在相同的单位面积中,试片2中的晶粒数量必少于试片1中所含的晶粒数量。所以,试片2中晶粒数量较少是造成白度较低的原因之一。

(3) 试片1和试片2中都存在气孔,但是,试片2中的气孔较大。由于气孔容易消光,从而会降低试片的白度。所以试片2中气孔较大是造成白度较低的原因之一。

另外,在这五批试验中,第一批试验制得试片的增白效果比第二批试验制得试片的增白效果好,这表明锆英石的乳浊效果比氧化铈的乳浊效果好。在复合因素试验中,当加入纯的氧化铈和氧化锆时,增白效果比加入不纯的氧化铈和氧化锆好,其原因主要是不纯的氧化铈中含有有色杂质,从而影响了增白效果。

3.3.4 泥料原始白度坯体增白效果的影响

试验所研制的增白剂对采用的三种泥料都有增白效果。泥料的原始白度越低,其增白效果越明显,本试验所选用的泥料的原始白度都比建陶行业普遍选用的泥料的白度高,如果将本试验研制的增白剂投入生产,坯体的增白效果将会更显著。

4 结论

(1) 本试验主要以锆英石、偏高岭石和氧化铈等为主要原料研制出两类增白效果较好的增白剂。

第一类增白剂的主要原料为偏高岭石+锆英石,其配方见表2。

第二类增白剂的主要原料为偏高岭石+氧化铈,其配方见表3。

其中,第一类配方的煅烧温度为1160℃,保温时间为10分钟;第二类配方的煅烧温度为1120℃,保温时间为10分钟。坯体中增白剂的最佳添加量为30%。

(2) 增白剂中滑石、锂辉石的引入量在10%左右比较合适。引入滑石和锂辉石能降低烧成温度,同时扩大烧成温度范围,从而提高坯体白度、力学强度、热稳定性等。

(3) 增白剂在引入坯体前,不煅烧效果比较好。其原因为:第一,增白剂煅烧后,因烧结不易粉碎;第二,增白剂煅烧后,一部分增白剂可能会熔融成为液相。

参考文献

- 1 钟长瑛. 佛山陶瓷, 1994, 2
- 2 颜桂扬, 徐景文, 郑柳萍. 福建师范大学学报(自然科学版), 2002, 18
- 3 李家驹主编. 陶瓷工艺. 北京: 中国轻工业出版社, 2001, 1
- 4 关振铎, 张中太, 焦金生编著. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992, 3
- 5 孙再清编著. 硅酸盐工程试验法. 景德镇陶瓷学院, 1988
- 6 顾幸勇, 曹春娥编著. 无机材料测试技术. 湖北: 武汉工业大学出版社
- 7 八十年代建筑卫生陶瓷适用技术资料选编. 中国建筑卫生陶瓷协会
- 8 J.R. Taybor and A.C. Bull. Ceramics Glaze Technology. Published on behalf of the Institute of ceramic, pergamon
- 9 I.J. Mccolm. Ceramic Science For Materials Technologists. Leonard Hill, USA: Chapman & Hall

RESEARCH ON THE PREPARATION OF CERAMIC WHITENING AGENT

Dong Weixia Ma Guanghua Chen Yi
(Jingdezhen Ceramic Institute, 333001)

Abstract

The research developed a kind of whitening agent with the main materials of zircon, metakaolin, and CeO. First, the optimal formula and process of the whitening agent were determined by means of cross-section experiment and single-factor experiment. Then the whitening agent was added to the body materials, and the effects of its particle size, aid materials and firing system on the whitening result of the body were observed. Finally, the improved proportion of materials and technology were stated.

The experiments showed that the amount of zircon, metakaolin, and CeO added and their proportion affected the whitening effect. The aid materials talc and spodumene not only helped increase the whiteness of the body, but also reduced the firing temperature and energy consumption. In addition, spodumene shortened the sintering cycle. The firing temperature and the soaking time also affected the property of the agent.

The materials used in the research are plentiful and inexpensive. Their producing technologies are not complex and the scope of firing temperature is wide and easy to control. Therefore, it is profitable to apply the whitening agent to the production of construction ceramics.

Keywords: whitening agent, metakaolin, Zircon, CeO

Received date: Sep. 21, 2004

About the author: Dong Weixia, female, Master