

文章编号: 1672 - 058X (2009) 04 - 0368 - 05

## 陶瓷超低温釉纳米助熔粘接剂的研究\*

胡泽善<sup>1</sup>, 曹文彪<sup>2</sup>, 蔡强<sup>1</sup>, 杨雪梅<sup>2</sup>, 丁社光<sup>1</sup>, 张玲<sup>2</sup>, 刘阁<sup>1</sup>, 黄小华<sup>2</sup>

(1. 重庆工商大学, 废油资源工程中心; 2. 重庆锦晖陶瓷有限公司)

**摘要:**在陶瓷超低温釉纳米助熔粘接剂配方研究的基础上研究了粘接剂操作性能, 釉浆流动性、釉重随釉浆含水量及粘接剂用量的变化关系; 研究了制成成品瓷的铅镉溶出性能。采用透射电子显微镜、X 射线衍射物相分析, 氮气吸附对纳米助熔剂的主要成分纳米氧化硅进行了表征, 结果表明: 纳米氧化硅为无定性粉体, 所提供的国产“中国红”低温釉助熔粘接剂在用量为 13.04% 时含水量可控范围可为 50.2% 到 51.8%, 该控制范围比英国庄信万丰的控制范围更宽, 在此范围可实现单个郎酒瓶 (500 g 容积) 釉重在 4.25 ~ 5.00 g 之间, 所配制的釉浆具有较好的流动性与触变性; 烧制出的酒瓶铅镉溶出量符合国家标准。

**关键词:** 纳米氧化硅; 色釉; 助熔剂; 超低温釉

**中图分类号:** X17

**文献标志码:** A

陶瓷的艺术效果主要来自造型、色釉及花纸, 色釉与花纸约占日用陶瓷产品成本的 40%。陶瓷色釉主要是一些有色金属氧化物、盐或复盐, 有很多色釉因高温煅烧会发生分解失色而只能在低温下成色, 因此被称之为低温色釉。我国虽然具有悠久的制陶历史与技术积累, 然而, 我国在低温及其超低温色釉粘接剂方面没有获得突破, 以至有一大批低温及超低温色釉的应用受到抑制。一些具有浓郁中国文化特色的超低温色釉具有极好的国内外市场, 其生产还不得不长期依赖进口。

一种名为“中国红”的大红釉在艺术陶瓷的制备中被广泛使用, 其艺术效果不仅广泛受世界华人所喜爱, 更因为其深厚的华夏文化底蕴, 而被国家领导人用作国礼用瓷广泛赠送给国际友人。这类“中国红”釉含铅量高, 若用于餐具陶瓷产品因其铅镉溶出量远远超标不能满足要求, 铅镉溶出符合要求的大红釉颜色又不够鲜艳生动。长期以来国际国内日用陶瓷行业有众多科学家一直努力研制适于制备日用陶瓷的“中国红”釉。英国庄信万丰公司 (Johnson Matthey) 获得突破, 其低温红釉烧成温度为 800℃, 铅镉溶出可满足国际标准。因独家技术且独霸市场庄信万丰的“中国红”釉及其粘接剂价格非常高。国内的技术人员一直在持之以恒的进行攻关, 近年湖南醴陵彩虹陶瓷助剂有限公司等几家企业获得成功, 其红釉成本仅为庄信万丰的约十分之一到八分之一。但在低温红釉粘接剂的研制方面却无一例外的失败, 以至大多数人放弃了粘接剂的研究。而且, 国产“中国红”釉的某些性能还达不到国外水平, 这使得粘结剂的工作条件范围更窄, 因而进一步加大了粘结剂的研制难度。而庄信万丰采用捆绑销售促销, 中国企业不可能使用庄信万丰的粘接剂而使用国产釉, 因此, 粘接剂的研制将是国产超低温“中国红”釉使用的瓶颈。

收稿日期: 2009 - 04 - 17; 修回日期: 2009 - 05 - 27。

\*基金项目: 重庆市科委重点攻关项目 (CSTC, 2008AC4027)。

作者简介: 胡泽善 (1957 - ), 重庆市人, 教授, 博士生导师, 主要从事润滑科学与纳米材料的应用研究。

E-mail: huzeshanz@tom.com。

低温釉料主要采用含铅化合物控制熔点,如胡天霏等<sup>[1]</sup>、刘锡泉、李秋明<sup>[2]</sup>的研究,卢建<sup>[3]</sup>研制了一种以氧化钴为主要成份蓝色陶瓷颜料中加进一定量的助熔剂及其他配合剂,从而将其烧成温度降低至 1 170 ~ 1 180 。显然这些含铅化合物不适宜用作日用陶瓷,国内专利中未注明的助熔剂大多数含铅。Carbary 与 Zimmer<sup>[4]</sup>研究了硅橡胶釉料粘接剂。Schoenherr<sup>[5]</sup>也进行了类似研究。

纳米材料与技术已被广泛研究,但大多数商品化的纳米材料并没有真正体现纳米材料的本质特性,有些商业宣传的纳米材料甚至完全是炒作概念。低熔点是纳米材料的主要特性之一,利用此特点研究开发超低温色釉纳米助熔粘接剂以满足日益强盛的低温及超低温色釉生产的市场要求,尤其是解决目前超低温“中国红”釉使用的瓶颈问题。

## 2 试验部分

### 2.1 纳米添加剂的合成

所用的纳米助熔剂主要组成部分是氧化硅,相关合成技术正在申请专利,其基本思想是采用天然硅砂与芒硝混合高温煅烧,然后水和成高模数水玻璃,最后通二氧化碳碳化得到二氧化硅溶胶,相转移分离干燥,具体技术细节参见相关专利说明书。

### 2.2 纳米助熔剂的调配

主要采用各类分析纯化学试剂以及自行合成的纳米助熔剂配制了纳米超低温红釉助熔剂,后者与湖南醴陵彩虹陶瓷助剂有限公司的红釉调配釉浆以进行试验研究。

### 2.3 纳米助熔剂的表征

采用 XRD、氮气吸脱附、TEM 合成的纳米助熔剂进行了表征。

### 2.4 釉浆及成瓷釉面的评价

釉浆流动性采用标准釉浆流动性测试仪测试,其基本结构如图 1。釉浆通常采用球磨制备:将计算量釉粉、水、添加剂混合后室温 300 r/min 球磨 30 min (1 000 mL 球磨机),采用直径在 3 ~ 10 mm 的高铝球石,釉粉与球石的重量比为 2。工业试验采用容积为 50 L 的球磨机,球磨时间为 4 h,转速为 60 r/min。釉浆在流动性测试及施釉前过 325 目筛。

釉面性能评价:釉面性能主要通过厂方技术人员对比观察有无针孔、积釉、釉裂、光亮度等做出评价。

铅镉溶出量:采用国家标准方法,将成瓷侵入醋酸水溶液中特定温度、特定时间后采用原子吸收光谱测定溶液中的铅镉浓度。

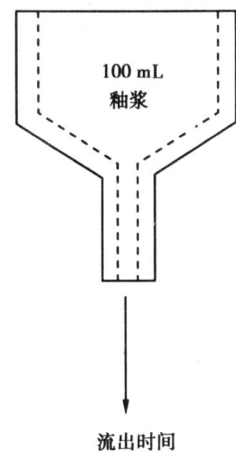


图 1 釉浆流动性测定仪器结构

## 3 结果与讨论

### 3.1 纳米氧化硅的表征

图 2 是所合成的纳米氧化硅的物相结构,可以看出产物属于无定形状态,换句话说,合成出的氧化硅未形成晶体颗粒。图 3 给出的是纳米氧化硅的透射电子显微镜形貌,可以看出如此制备出的氧化硅没有因为

毛细管压力出现结构塌陷而形成干硬颗粒,这也是课题的最初设计,氮气吸附测定表明其 BET 比表面积因制备条件的不同在  $500 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$  之间,较之于超临界干燥获得近  $1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积,所获得的结果似乎不是特别大,但与直接从水溶胶干燥所获得的数十平米的面积相比,显然产物具有纳米材料的特征。

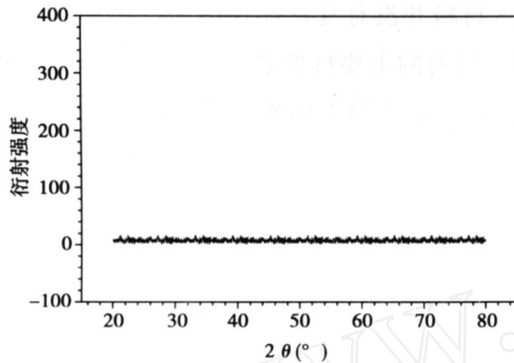


图 2 纳米氧化硅的 X—射线衍射谱

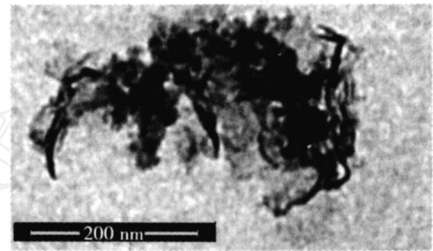


图 3 纳米氧化硅的透射电镜图

### 3.2 釉浆流动性评价

陶瓷釉浆流动性是浆料施釉的重要技术指标,对高温素烧,低温釉烧的“中国红”釉而言,釉的附着主要来自于浆料的流动性,而非坯体吸水。因此浆料流动性直接影响釉层的均匀性、覆盖度、色差、釉重等性质。釉浆流动性主要通过 100 mL 浆料流出时间及浆料触变形来评价。100 mL 浆料流动时间太短,常常意味着釉层太薄,覆盖不够或有上下色差,甚至下部有积釉。釉浆流动性太差会导致釉层太厚,对普通色釉及白釉而言,因其价格低廉,釉层厚度不太重要,而对“中国红”等高级色釉而言,其耗量也明显影响成本。釉浆触变性是指釉浆在静置一定时间后其流动性的变化,静置后流动性变差是普遍规律。但是如果浆料静置后流动性迅速变差,则被认为触变性不好,意味着施釉过程中任何暂停、温度变化、含水量变化均将影响施釉质量。理论上而言,浆料流动性主要取决于釉料胶体粒子的扩散层厚度、扩散层含水量、胶体电荷及密度。技术上可以通过有机高分子调节黏度从而控制流动时间(但有机物的烧除会产生针孔),课题在技术性配方研究后所得到的最终配方解决了一些列相关问题,其最终流动性测试结果如图 4、图 5。图 4 所给出的是添加剂(纳米助熔粘接剂)含量较低(分别为 9.01% 与 10.71%)时的流动性,可以看出,流出时间随静置时间线性增长,这往往是所希望的结果,相关流动性线性回归方程及斜率见表 1。

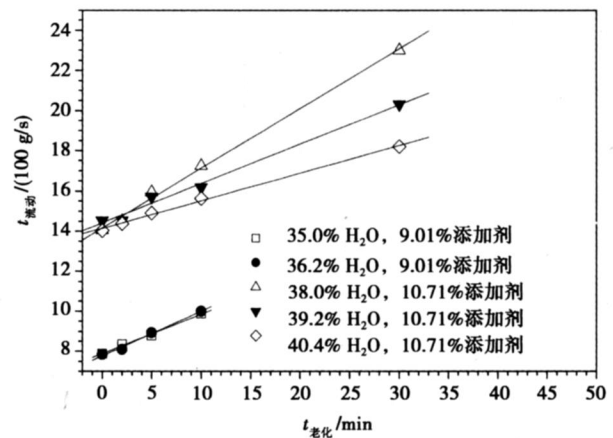


图 4 添加剂与水含量对釉浆流动性的影响

这些回归方程的相关系数除图 4 的最下一根线以外均大于 0.995,说明线性关系良好。可以看出随水含量的提高斜率下降,说明触变性变好。比较表 1 中第 2 与第 5 栏的数据可以发现,当添加剂含量从 9.01 增大到 10.71,要得到相近的触变性(斜率 0.106 7 与 0.111 6)必须加入更多的水,这说明过多的添加剂将使釉浆触变性变差。

这些回归方程的相关系数除图 4 的最下一根线以外均大于 0.995,说明线性关系良好。可以看出随水含量的提高斜率下降,说明触变性变好。比较表 1 中第 2 与第 5 栏的数据可以发现,当添加剂含量从 9.01 增大到 10.71,要得到相近的触变性(斜率 0.106 7 与 0.111 6)必须加入更多的水,这说明过多的添加剂将使釉浆触变性变差。

表 1 浆料流动曲线线性回归方程及斜率

添加剂 / (%) *	水含量 / (%) **	回归方程 #	斜率	R
9.01	35.0	$T = 7.886 + 0.1963t$	0.1963	0.997
9.01	36.2	$T = 7.766 + 0.1067t$	0.1067	0.996
10.71	38.0	$T = 14.156 + 0.2973t$	0.2973	0.998
10.71	39.2	$T = 14.416 + 0.2791t$	0.2791	0.995
10.71	40.4	$T = 14.143 + 0.1116t$	0.1116	0.998
13.04	50.0	非线性	-	-
13.04	51.5	$T = 7.886 + 0.0723t$	0.0723	0.998
13.04	53.6	$T = 11.526 + 0.05958t$	0.05958	0.967

\* : 添加剂重  $\times 100 / (\text{添加剂} + \text{干基釉料})$ ; \*\* : 水重  $\times 100 / \text{干基釉重}$ ; T: 流出时间 (s), t: 静置时间 (min)

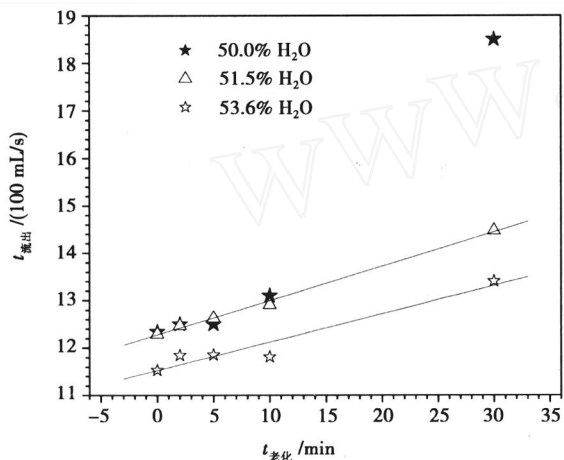


图 5 釉浆流动性

釉浆固体含 13.04% 添加剂

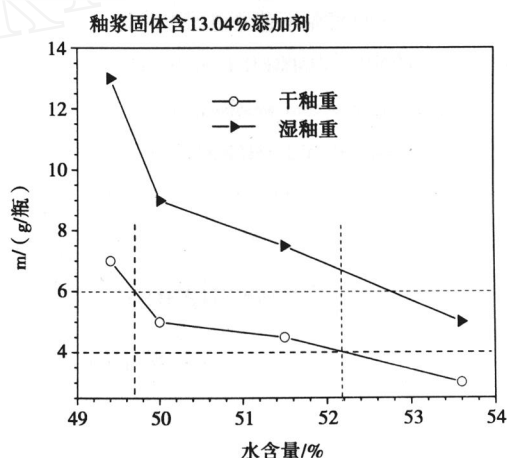


图 6 浆料浓度对釉重的影响

### 3.3 釉重控制

作为一种工业产品, 尽管与英国庄信万丰 (Johnson Matthey) 产品相比, 国产化后的红釉与添加剂总体价格要低得多, 但相对于瓷胎的价格还是要高得多, 因此尽量降低釉料与添加剂的用量是企业降低成本的一个策略, 按照项目的标书预设, 添加剂的用量应该在 10% ~ 15% 之间, 单个郎酒瓶 (500 g 容积) 的釉重应该在 4 ~ 6 g 之间。据此, 测定了釉重随水含量的变化, 结果如图 6 所示, 其中添加剂的用量为 13.04%。可以看出当水含量在 49.7% ~ 52.2% 之间时单瓶釉重将在 4 ~ 6 g 之间。比较图 5 中水含量为 50.0 与 51.5 的数据可以发现, 尽管 50.0% 水含量给出非线性釉浆流动性, 长时间静置流动性显著变差, 但在短时间范围其流动性与 51.5% 的结果差异极小 (前 4 个点), 因此如果采用 13.04% 的添加剂用量, 将水含量控制在 50.2% ~ 51.8% 之间, 其单瓶釉重将在 4.25 ~ 5 g 之间, 这将是一个低成本的操作范围, 其水含量控制范围达到 1.6 个百分点, 这要显著高于庄信万丰的 1.0 个百分点, 对于高温高挥发性的重庆地区, 增大水含量控制范围就意味着降低管理与控制成本。

### 3.4 其它性能评价

日用陶瓷的重要技术指标是铅镉溶出量, 无论是庄信万丰的红釉产品, 还是国产“中国红”其化学组成都是重要商业秘密, 如非专门从事相关研究很难弄清其组成与物相结构, 据称这类红釉的主要成份是含硒、镉的化合物。因此, 项目开发的添粘接剂在釉烧过程中是否会与釉料发生物理化学反应而产生易于溶出的含镉的产物, 不能理论推测必须通过实验证明。实验表明采用项目添加剂的酒瓶, 在采用国标方法用醋酸水溶液浸出、采用原子吸收分析镉含量, 结果抽样 (3 瓶) 均符合国标要求。

## 4 结论

项目所提供的国产“中国红”低温釉助熔粘接剂在用量为 13.04% 时,水含量可控范围为 50.2% ~ 51.8%,该控制范围比英国庄信万丰的控制范围更宽,在此范围实现单个郎酒瓶(500 g 容积)釉重在 4.25 ~ 5.00 g 之间,所配制的釉浆具有较好的流动性与触变性。烧制出的酒瓶铅镉溶出量符合国家标准。

### 参考文献:

- [1] 胡天霏,胡晓鸿,胡晓沛. 高温大红釉及其制备方法 [P]. 中国专利: CN200410047011. 1
- [2] 刘锡泉,李秋明,中温陶瓷大红釉的配制方法 [P]. 中国专利: 200510031520. X
- [3] 卢建. 一种低温釉下蓝彩陈设艺术陶器及其制作方法 [P]. 中国专利: 200510101665. 2
- [4] CARBARY D, ZMMER E A. Durability and adhesion rate of one-part silicone sealants to silicone rubber extrusions for new and remedial glazing and weatherproofing applications[J]. ASTM Special Technical Publication, 2004, 14: 303 - 309
- [5] SCHOENHERR W J. SILICONE STRUCTURAL GLAZING: NEW DEMANDS FOR ADHESIVES[J]. Adhesive & Sealant Council, 1985, 18: 95 - 99

## Investigation on nanosized fuse-promoting adhesives of super low temperature ceramics glaze

**HU Ze-shan<sup>1</sup>, CAO Wen-biao<sup>2</sup>, CAI Qiang<sup>1</sup>, YANG Xue-mei<sup>2</sup>,  
DING She-guang<sup>1</sup>, ZHANG Ling<sup>2</sup>, LIU Ge<sup>1</sup>, HUANG Xiao-hua<sup>2</sup>**

(1. Engineering Research Centre for Waste Oil Recovery Technology and Equipment,  
Chongqing Technology and Business University; 2. Chongqing Kingway Ceramics Corporation)

**Abstract:** After formulation research of nanosized fuse-promoting adhesives of super-low-temperature ceramics glaze, operation conditions and flowability of glaze slurry as well as the dependency of glaze weight on water concentration and adhesives content were investigated. Pb and Cd solubility of product ceramics was evaluated. TEM, X-Ray diffraction and N<sub>2</sub> adsorption were used to characterize nanoparticle silica, which is the main composition of the nanosized fuse-promoting adhesives. Results indicated that nanosized silica is amorphous powder. Controllable region of glaze water content for so prepared fuse-promoting adhesives of “China-Red” glaze was between 50.2 wt% to 51.8 wt%, which is wider than that of Johnson Matthey Corporation of England. In this region, glaze weight of single Lang wine bottle (500 g volume) will be in a region of 4.25 to 5.00 gram. So prepared glaze slurry possessed acceptable flowability and Thixotropy. Pb and Cd solubility of product ceramics meets the requirement of national standards.

**Key words:** nanosized silica; color glaze, fuse-promoting agent, super-low-temperature glaze

责任编辑:田 静