

硅溶胶对龙泉青瓷弟窑胎体性能影响研究

张 鹤^{1,4}, 吴艳芳², 金 莹³, 邱振江¹, 兰俊杰¹, 吴祥建¹

(1. 龙泉市金宏瓷业有限公司, 浙江 龙泉 323700)

(2. 丽水学院, 浙江 丽水 323000)

(3. 龙泉市中等职业技术学校, 浙江 龙泉 323700)

(4. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 以龙泉青瓷弟窑胎体材料为基础, 通过引入硅溶胶对其增强, 研究了硅溶胶的加入量对龙泉青瓷弟窑胎体材料的微结构和力学性能的影响。结果表明: 硅溶胶均匀分散在原料颗粒表面, 在烧制过程中生成高活性超细二氧化硅通过与胎体中的氧化铝反应生成了更多小尺寸莫来石相实现对胎体的增强, 随着硅溶胶加入量的增加, 抗弯强度与烧结合收缩率经历了先上升后下降的过程, 当在加入 2% 的硅溶胶时, 样品抗弯强度、收缩率最大。

关键词: 龙泉青瓷; 弟窑胎体; 硅溶胶; 莫来石

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-022-04

龙泉青瓷讲究器简而型美, 胎薄而釉厚, 同时釉色有莹润碧透的类玉效果, 其制备工艺至今仍为中国传统陶瓷行业中的一大绝技^[1,2]。2009 年, 龙泉青瓷传统烧制技艺成为陶瓷类唯一的联合国教科文组织世界人类非物质文化遗产代表作名录^[3]。龙泉青瓷按胎釉的不同分为哥窑和弟窑两大系列产品, 哥窑表面开片、纹路清奇, 历来主要是作为艺术品, 弟窑产品通体如玉、釉面完整, 因此, 更常用作日用瓷^[4]。但是龙泉地区的弟窑原料主要是传统淘洗泥原料, 烧制后坯体中莫来石相偏少, 因此存在强度低、热稳定性差, 抗热冲击力等缺点, 限制了其产品品质的进一步提高^[4]。

近年来^[4-6], 针对龙泉青瓷坯体强化已开展了较多研究, 例如添加方石英质、骨灰质、磷灰石质、高铝质瓷泥等, 试图利用方石英、红柱石和氧化铝或原顽辉石矿物等直接作为增强相以增加胎体强度。这些研究取得了一些成效, 但加入的这些增强相大多都属于高软化点、瘠性材料, 很难与胎体中其它组分发生反应, 主要在烧成胎体中充当惰性、刚性填料的作用, 一旦加入量过多容易引起成型时可塑性变差, 烧结时瓷胎瓷化程度降低, 胎体中微空隙增多, 导致陶瓷吸水率增加, 强度降低。这种方法对加入的增强相须随着原材料成分的波动不断变化, 稍有偏差就容易超过合适的用量, 引起胎体不良反应, 因此在龙泉青瓷实际生产中应用比较少^[7]。

硅溶胶是二氧化硅分子团聚成纳米级微粒均匀分散于溶剂中的胶体溶液, 具有非常优异的分散性和化学活性, 常被引入陶瓷中作为高活性原料以提高陶瓷的烧结性能^[8,9]。研究表明, 高分散的硅溶胶颗粒可以通过空缺稳定作用均匀吸附在陶瓷微粉表面, 同时在温度升高过程中会逐步分解出高活性超细二氧化硅, 如果陶瓷颗粒中存在氧化铝成分就容易在较低温度反应原位合成莫来石晶种, 促进坯体的致密化和莫来石化烧结。利用硅溶胶的这一特性, 目前烧制含莫来石的结构陶瓷时经常需要添加一些硅溶胶^[10]。龙泉青瓷弟窑胎体属于铝硅酸盐陶瓷, 其烧成后主要提供强度的相就是莫来石, 因此利用硅溶胶高分散性以及原位生成莫来石晶种促进胎体莫来石化将有可能为增强弟窑青瓷胎体提供一种新方案, 目前该类研究目前还鲜见报导。

通过在龙泉青瓷弟窑胎体注浆成型时引入硅溶胶, 利用其分散稳定性能吸附在原料颗粒表面, 在烧结反应时促进胎体中均匀生成莫来石晶体实现增强, 得到力学性能优良的龙泉青瓷胎体材料。另外, 本研究从坯体断裂的微观角度系统分析硅溶胶的引入量对龙泉弟窑青瓷胎体材料的烧结特性、力学性能、物相组成及显微结构的影响规律。

1 实 验

收稿日期: 2017-09-30

基金项目: 教育部人文社科规划项目基金 (16YJA760043); 浙江省重大科技项目 (2014C01017); 浙江省龙泉青瓷协同创新中心项目 (LQQC2016003); 浙江省科技计划项目 (2014NM006)

作者简介: 张 鹤, 男, 1983 年生, 博士, 龙泉市金宏瓷业有限公司, 浙江 龙泉 323700, 电话: 0578-7751667, E-mail: zhhe@zju.edu.cn

1.1 原料及制备

水性硅溶胶(固含量 30%, 平均粒径 110 nm), 龙泉青瓷弟窑粉体(平均粒径 <1 μm, 龙泉市金宏瓷业有限公司提供)。利用搅拌机将龙泉青瓷弟窑粉体、硅溶胶、去离子水配置成 65% 固含量的注浆料搅拌 2 h, 分散均匀。然后, 将搅拌好的料浆倒入石膏模具中浇筑成尺寸为 10 mm×10 mm×100 mm 的条状标准样条。硅溶胶掺入量分别为总量(质量分数)的 1%、2%、4%、6%。样品从模具中取出修型后, 自然干燥。达到水分晾干的要求后通过如图 1 所示烧成曲线, 在 1300 °C 烧制, 样品冷却后取出, 分别测试烧结特性、力学性能、物相组成及显微结构。

1.2 测试与表征

平均抗弯强度: 采用湖南省湘潭仪器有限公司生产的工程陶瓷抗折弯综合仪(SGW-30T)以 2 mm/min 加载速度对样品三点弯曲抗折强度进行测试, 所采用的计算公式为:

$$R = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1)$$

其中, R 为强度 (MPa), F 为破坏载荷 (N), L 为下两个压杆之间跨距 (mm), b 为试样的宽度 (mm), h 为试样断裂面的最小厚度 (mm), 每组测试 6 个样品然后取平均值。

断面微观形貌采用日本日立公司 SU-70 场发射电子显微镜观察样品断面微观形貌。

样品粉末 XRD 图谱利用荷兰 200895 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, X 射线源采用铜靶 $K\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm), 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描角度范围为 10°至 80°。

硅凝胶热分析采用国产 DSC-404F3 差热分析仪测量分析硅溶胶的烧制过程中的反应变化情况。

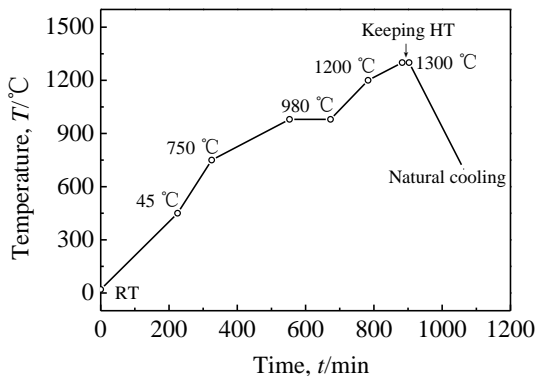


图 1 样品烧成曲线

Fig.1 Firing curve of the samples

2 结果与分析

2.1 硅凝胶的 DTA 分析

图 2 是硅凝胶在室温到 1000 °C 的差热曲线。由图可知, 硅凝胶最开始是自由水脱除阶段, 在 100 °C 附近有 1 个吸热谷, 到 200 °C 时吸热基本消失, 表明吸附的自由水在 100~200 °C 基本去除。随后硅溶胶处于不断放热的阶段, 硅溶胶中胶核表面的氢氧键及结构水不断脱除, 形成高活性超细二氧化硅^[9, 10]。文献[11]研究指出从 650 °C 左右开始, 活性硅溶胶即可与含氧化铝原材料反应合成莫来石晶相, 远低于普通铝硅酸盐陶瓷中莫来石晶相 1000 °C 的合成温度^[12]。

2.2 硅溶胶对龙泉青瓷弟窑胎体物相的影响

图 3 所示为引入不同硅溶胶含量的样品烧成后的 XRD 图谱。从图中可以看出: 胎体中的主要晶相均为二氧化硅和莫来石。未添加硅溶胶的龙泉青瓷弟窑胎体在高温烧制过程中本身也会生成少量的莫来石晶相, 并残留部分石英相。随着硅溶胶加入量的增加, 图谱并未发生明显变化, 衍射峰的强度无增加, 峰位没有偏移, 这说明硅溶胶的加入主要不是影响胎体的主要组成, 而可能是在莫来石晶体的尺寸, 生长方面起作用^[11, 12]。

2.3 硅溶胶对弟窑胎体抗弯强度及烧结收缩率的影响

图 4 是硅溶胶的加入量对弟窑胎体材料平均抗弯强度和烧结收缩率的影响。从图 4 可以看出, 随着硅溶胶的增加, 烧结收缩率也同步增加, 同时, 加入 2% 硅溶胶时, 平均抗弯强度也升高到 62.7 MPa, 较未添加样品强度增加了 21%。这表明硅溶胶有利于胎体抗折强度的提高, 莫来石相晶粒数量和尺寸是影响胎体强度的主要因素。这可能是溶胶在胎体中均匀分散后, 在烧制过程中分解后形成的大量活性超细二氧化硅使得莫来石晶种大量生成, 结合 XRD 的实验结果, 在

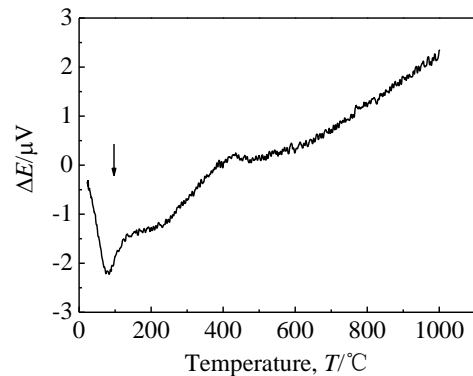


图 2 硅凝胶的差热曲线

Fig.2 DTA curve of silica gel

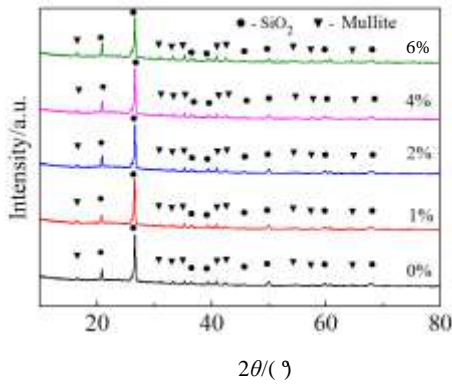


图 3 不同硅溶胶含量的弟窑泥烧结样品 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of celadon body with different silica gel Contents

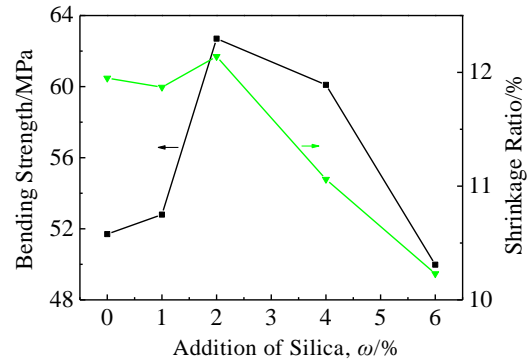


图 4 硅溶胶加入量对抗弯强度及烧结收缩率的影响

Fig.4 Effect of different silica sol addition on bending strength and sintering shrinkage

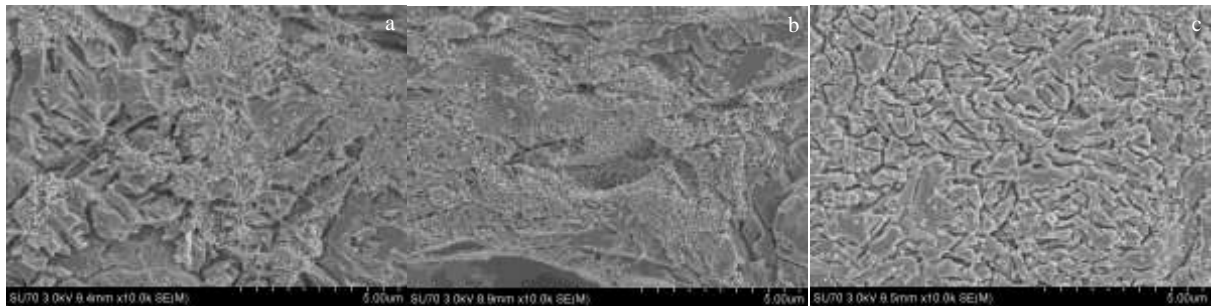


图 5 样品断面 SEM 形貌

Fig.5 SEM cross-section morphologies of the samples with different silica gel contents: (a) 0%, (b) 2%, and (c) 6%

莫来石总量一定的情况下，硅溶胶使得坯体中存在多而尺寸较小的莫来石，而不是少而尺寸较大的莫来石，因而提高了坯体强度^[9,10]。从图中还可以看出，若加入的硅溶胶的量过高，未反应的二氧化硅可导致胎体过度膨胀^[9,13]，致使烧结收缩率下降从而导致胎体的强度下降。

2.4 样品断面微观形貌分析

图 5 为分别添加 0%，2%，6% 硅溶胶样品弟窑胎体的断面微观形貌。从图中可以观察到所有胎体断面上存在着均匀分布针状莫来石晶粒。从之前的分析来看，莫来石晶粒在胎体中的数量、尺寸、分布状态等是影响其力学性能的重要因素^[11-13]。与另外 2 个样品相比，添加 2% 硅溶胶样品比未添加的弟窑胎体莫来石数量多，且分布均匀。这说明在这一添加量下，起到了通过烧制时产生的活性超细二氧化硅使得莫来石在低于常规生成温度时生成的作用大。而添加 6% 硅溶胶样品莫来石晶粒反而最少，这可能与硅溶胶的量过高，胎体中二氧化硅过多反而生成了其他非莫来石相或者与自身膨胀有关^[13-15]。

3 结 论

1) 硅溶胶对龙泉青瓷弟窑胎体材料的增强机理是通过其高分散性，均匀吸附在原料颗粒上，在烧制过程中生成高活性超细二氧化硅与原料中的氧化铝反应生成更多小尺寸莫来石实现对胎体的增强。

2) 在 1330 °C 高温还原气氛烧成条件下，随着硅溶胶的添加量增大，抗弯强度与烧结收缩率均先增大后减小，过量的硅溶胶不利于胎体强度增加。

3) 加入 2% 硅溶胶时，胎体抗折弯强度最高，收缩率最大，平均抗弯强度由 51.7 MPa 提高到 62.7 MPa。

参考文献 References

[1] Li Guozheng(李国楨), Ye hongming(叶宏明). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 1963, 3(1): 1
 [2] Yan Lingtong, Huang Yang, Liu Miao *et al.* *Journal of Archaeological Science*[J], 2015, 12(4): 395
 [3] Mo Yunjie(莫云杰), Lin Zhiming(林志明), Hong Shengbao(洪

- 声保) *et al.* *China Ceramic Industry*(中国陶瓷工业)[J], 2010, 17(6): 34
- [4] Zhou Ren(周 仁), Zhang Fukang(张福康), Zheng Yongpu(郑永圃). *Acta Archaeologica Sinica*(考古学报)[J], 1971, 1: 131
- [5] Liu Yu(刘 宇), Deng Yongqian(邓永茜). *Journal of Jingdezhen Ceramic Institute*(景德镇陶瓷学院学报)[J], 1989, 10(2): 61
- [6] Wu Juan(吴 霓), Jiang Peng(江 鹏), Li Qijiang(李其江) *et al.* *China Ceramics*(中国陶瓷) [J], 2016, 52(11) : 53
- [7] Ye Hongming(叶宏明), Yang Hui(杨 辉), Bao Shaohua(包绍华). *Bulletin of Science and Technology*(科技通报)[J], 2006, 22(3): 420
- [8] Fan Sheling(范社岭). *Hebei Ceramics*(河北陶瓷)[J], 1994, 22(4): 6
- [9] Cheng Benjun(程本军), Yang Hui(杨 辉), Guo Xingzhong(郭兴忠) *et al.* *Journal of Ceramics*(陶瓷) [J], 2006, 27(1): 39
- [10] Kong Deyu(孔德玉). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005: 31
- [11] Jiang Weihui(江伟辉), Xie Xiaohu(谢笑虎), Yu Yun(于 云). *China Ceramics*(中国陶瓷) [J], 2007, 43(1): 18
- [12] Chen Shaobo(陈少波). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013: 40
- [13] Zhang Guojun(张国军), Yue Xuemei(岳雪梅), Jin Zongzhe(金宗哲). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 1995, 23(4): 365
- [14] Wang Shaohong(王少洪), Lu Haoran(陆浩然), Hou Zhaoxia(侯朝霞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 38(S1): 360
- [15] Ma Hongping(马红萍), Zhu Bangwen(祝邦文), Wang Jianwu(王建武) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S2): 463

Effect of Silica Sol Addition in Diyao Longquan Celadon Body

Zhang He^{1, 4}, Wu Yanfang², Jin Ying³, Qiu Zhenjiang¹, Lang Junjie¹, Wu Xiangjian¹

(1. Longquan Jinhong Porcelain Industry Co., Ltd, Longquan 323700, China)

(2. Lishui University, Lishui 323000, China)

(3. Longquan Secondary Vocational School, Longquan 323700, China)

(4. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Diyao Longquan celadon body was enhanced by introducing silica sol. Influence of silica sol addition on microstructure and mechanical properties was investigated. The results show that the silica sol is uniformly distributed on the surface of the raw material particles, generates high activity ultrafine silica during fire process, which reacts with alumina and forms Mullite to achieve body enhancement. With the increase of the amount of silica sol, bending strength and sintering shrinkage increase firstly and then decrease. When the silica sol addition is 2%, Diyao Longquan celadon body sample achieves maximum bending strength and shrinkage.

Key words: longquan celadon; diyao; silica sol; mullite

Corresponding author: Wu Yanfang, Master, Lecturer, Lishui University, Lishui 323000, P. R. China, E-mail: 71071955@qq.com