文章编号:1007 - 4252(2023)03 - 0003 - 214　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0023

颜料含量对彩色玻璃陶瓷性能的影响

钱珂旭,司　伟*
(大连交通大学 材料科学与工程学院,辽宁 大连 116028)

摘要:本文通过改变颜料含量,分别制备了黄色、黑色、绿色玻璃陶瓷,考察颜料含量对彩色玻璃陶瓷性能的影响。结果表明:未添加颜料的玻璃陶瓷,主晶相为氟闪石,颜色为白色,其断裂模数为 20.34 MPa;添加 0.6 g 黄色颜料的玻璃陶瓷,主晶相为氟闪石,颜色为淡黄色,其断裂模数为 22.52 MPa;添加 0.6 g 黑色颜料的玻璃陶瓷,主晶相为氟闪石,颜色为黑色,其断裂模数为 21.95 MPa;添加 0.6 g 绿色颜料的玻璃陶瓷,主晶相为氟闪石,颜色为淡绿色,其断裂模数为 22.35 MPa。添加适量颜料并不会改变晶相组成,但可调制玻璃陶瓷的颜色,并能提高玻璃陶瓷的力学性能。

关键词:颜料;彩色;玻璃陶瓷
中图分类号:TQ171　　**文献标志码**:A

Effect of Pigment Content on Properties of Colored Glass-Ceramics

QIANKe-xu, SI Wei*
(School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: In this paper, yellow, black and green glass-ceramics were prepared by changing the pigment content, and the effect of pigment content on the properties of colored glass-ceramics was investigated. The results show that the main crystal phase of the glass-ceramics without pigments is fluoramphibole, the color is white, and the fracture modulus is 20.34 MPa. The main crystal phase of glass ceramics with 0.6 g yellow pigment is fluoramphibole, the color is light yellow, and the fracture modulus is 22.52 MPa. The glass-ceramics with 0.6 g black pigment, the main crystal phase is fluoramphibole, the color is black, and the fracture modulus is 21.95 MPa ; the glass-ceramics with 0.6 g green pigment, the main crystal phase is fluoramphibole, the color is light green, and the fracture modulus is 22.35 MPa. Adding an appropriate amount of pigment does not change the crystal phase composition, but it can modulate the color of glass-ceramics and improve the mechanical properties of glass-ceramics.

Key words: Pigments; Color; Glass-ceramics

收稿日期:2023-05-05;　　**修订日期**:2023-05-26
基金项目:国家自然科学基金资助项目 (51308086).
作者简介:钱珂旭(2001-), 女, 大连交通大学材料科学与工程学院, 研究方向为玻璃陶瓷制备与性能 (E-mail:475014217@qq.con).
通信作者:司　伟(1980—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为玻璃陶瓷、纳米材料制备与性能 (E-mail:siwei@djtu.edu.cn).

0　引言

玻璃陶瓷(微晶玻璃)是国家战略高度重视的新材料,其在军事、节能环保、生物医学等各领域都开发了相关产品[1-3]。玻璃陶瓷作为一种建筑装饰材料,具备优于传统建筑材料的特性,如耐酸碱、防滑、耐污、强度高、无辐射等优良特性[4-6]。玻璃陶瓷的颜色不同于玻璃、陶瓷等传统材料,它既受离子着色、胶体着色与晶体着色的综合影响,还受生产工艺、晶体种类等因素的影响[7-9]。

近年来,随着科学技术的发展,研发玻璃陶瓷的工艺越来越先进,其性能也更加优良,被人们誉为“21 世纪的新型陶瓷材料”。在制备彩色玻璃陶瓷的过程中,人们发现采用二次着色工艺,即在物色玻璃粒料中添加色粉、粘结剂制成彩色颗粒料,并经烧结晶化可制得彩色玻璃陶瓷制品。该工艺的优点在于:生产适应性强,适于多种颜色、多品种玻璃陶瓷产品的小批量生产,缺点是对色粉制备的质量要求特别高,否则会有瑕疵出现[10-11],对该工艺中色粉的研究成为人们关注的热点。Zhong J 等[12]使用废花岗岩与 Fe_2O_3 为原料,制备了 $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ 黑色玻璃陶瓷。研究发现,随着 Fe_2O_3 添加量的不同,样品从灰绿色变为黑色;刘红玉等[13]采用反应析晶烧结法,在高炉水淬渣和粉煤灰加入少量长石,制备出主晶相为黄长石和透辉石的玻璃陶瓷。

本文在前期大量工作的研究基础上[14-16],通过分别添加自制黄色、黑色、绿色颜料,制备彩色玻璃陶瓷,使用标准色卡比对其颜色,对其晶相及形貌进行了表征,测试其力学性能,考察了颜料含量对彩色玻璃陶瓷性能的影响。

1　实验与方法

1.1　彩色玻璃陶瓷的制备

将废弃窗玻璃制成粉后,取 21 g 玻璃粉、9 g 氟云母粉,加入数滴 6 %聚乙烯醇水溶液后,充分研磨并使其混匀。在尺寸为 60 mm×60 mm 的钢制模具中使用 5 MPa 压力压制成正方形素坯,60 ℃干燥 4 h,900 ℃煅烧 2 h,制得未添加颜料的玻璃陶瓷。在原料中分别添加自制黄色、黑色、绿色颜料,改变其含量为 0.2 g、0.4 g、0.6 g、0.8 g、1.0 g,按上述步骤制得添加颜料的玻璃陶瓷。

1.2　彩色玻璃陶瓷表征

根据国家标准:《建筑颜色的表示方法》(GB/T 18922-2008),对照中国建筑色卡,进行颜色比对,以获得标准色卡号。将试样压碎、磨细后,进行 X 射线衍射分析(XRD),其衍射角 10 ~90 °,步长 0.02 °,采用扫描电镜(SEM)对样品形貌进行观察。烧结后彩色玻璃陶瓷的平均线性收缩率均小于 1%,采用抗折仪测定样品的断裂模数,取 3 个试样的平均值作为最终结果。断裂模数按公式(1)计算:

$$R = \frac{3}{2} \times \frac{F \cdot L}{b \cdot h^2} \tag{1}$$

其中:R 表示断裂模数(MPa);F 表示最大的破坏载荷(N);b 表示宽度(mm);L 表示支点间的距离(mm);h 表示断裂时最小厚度(mm)。

2　结果与分析

2.1　未添加颜料玻璃陶瓷

未添加颜料时玻璃陶瓷样品如图 1 所示。由图可知,玻璃陶瓷为白色,表面平整,其标准色卡号为 2.5YR 9/1。

图 1　未添加颜料时玻璃陶瓷

Fig. 1 Glass-ceramics without added pigments

对未添加颜料时玻璃陶瓷样品进行 XRD 及 SEM 分析,见图 2。由图 2(a)可知,未添加颜料时玻璃陶瓷的主晶相为氟闪石 $(Na,K)_2Ca_2Mg_4Al(Si_6A_{l2})O_{22}F_2$(JCPDS 卡号为 41-1429),次晶相为透辉石 $CaMgSi_2O_6$(JCPDS 卡号为 41-1370)。衍射基线并不平直,表明玻璃陶瓷中还存在着大量的非晶相,这是由于反应析晶过程烧结温度相对熔融法较低所致。从图 2(b)可以看出,反应析晶析出的氟闪石为杆状晶体,长约 2 μm。未添加颜料时玻璃陶瓷样品

的断裂模数经测定为 20.34 MPa。

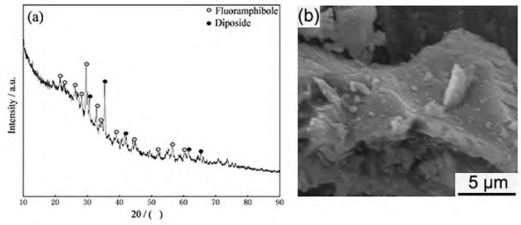

图 2 未添加颜料时玻璃陶瓷的 XRD 图(a)及 SEM 照片(b)

Fig. 2 XRD pattern(a) and SEM image(b) of glass-ceramics withoutadded pigments

2.2 添加黄色颜料的玻璃陶瓷

黄色颜料的标准色卡号为 9.4YR7/8.8。添加不同含量的黄色颜料后玻璃陶瓷样品如图 3 所示。由图可知,随着黄色颜料含量增加,玻璃陶瓷的颜色从淡黄逐渐变为明黄色。颜料含量越多,玻璃陶瓷颜色越深,其标准色卡号分别为 8.1Y 9/2、6.3Y 9/3-6、8Y 8.5/6.4、5.6Y 9/5.2、6.3Y 8/6.4。

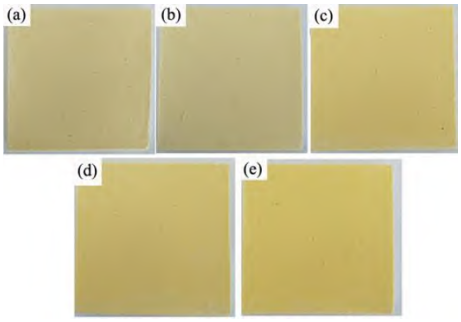

图 3 添加黄色颜料的玻璃陶瓷

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

Fig. 3 Glass-ceramics with added yellow pigments

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

添加不同含量黄色颜料的玻璃陶瓷样品的 XRD 图见图 4。由图可知,5 组玻璃陶瓷中析出的主晶相均为氟闪石,次晶相均为透辉石。从图 4 可以看出,添加黄色颜料后,并未改变玻璃陶瓷晶相,这是由于颜料添加量较低所致。

添加不同含量黄色颜料的玻璃陶瓷样品的扫描电镜照片见图 5。由图 5 可知:添加 0.6 g 黄色颜料时,析出的杆状晶体浸润在玻璃基质中,实现紧密结合。随着颜料含量增加,析出的杆状晶体逐渐从基质中伸出,当含量增加到 1 g 时,大量杆状晶体形成

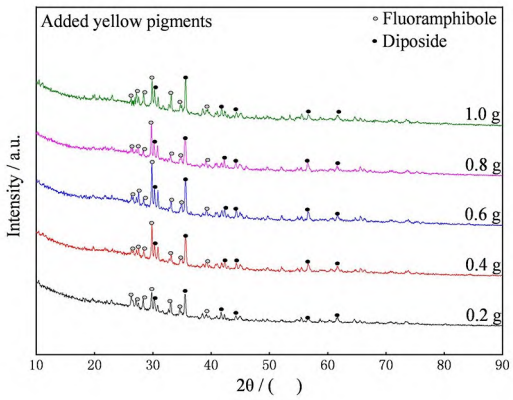

图 4 添加黄色颜料玻璃陶瓷样品的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of glass-ceramics samples with added yellow pigments

的空间骨架进一步增加玻璃相的流动阻力,从而使玻璃相难以流入晶体骨架的缝隙而将其填满,致使玻璃基质表面有一些孔洞出现。

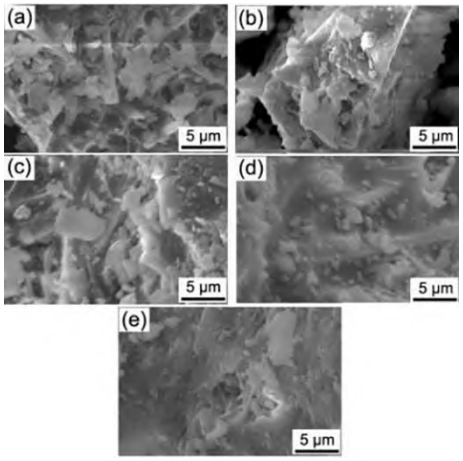

图 5 添加黄色颜料玻璃陶瓷样品的 SEM 照片

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

Fig. 5 SEMimages of glass-ceramics samples with added yellow pigments

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

添加不同含量黄色颜料的玻璃陶瓷样品的断裂模数见图 6。由图 6 可以看出,随着黄色颜料含量的增加,玻璃陶瓷断裂模数先增大后减小,当添加 0.6 g 黄色颜料时,其断裂模数最高,为 22.52 MPa。

2.3 添加黑色颜料的玻璃陶瓷

黑色颜料的标准色卡号为 N2.75。添加不同含

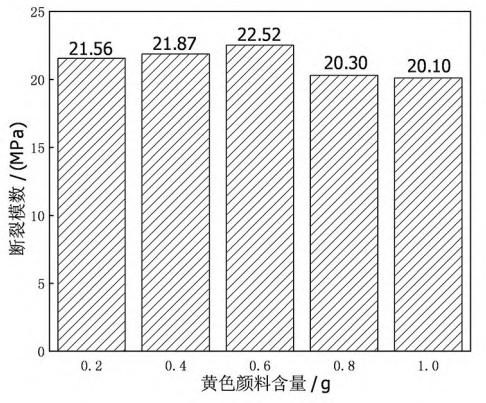

图 6　添加黄色颜料玻璃陶瓷的断裂模数

Fig.6 Fracture modulus of glass ceramics with added yellow pigments

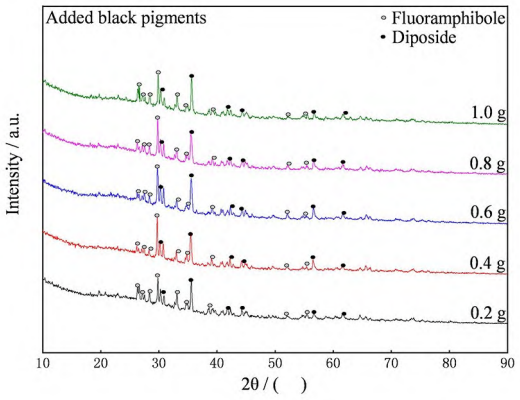

图 8　添加黑色颜料玻璃陶瓷样品的 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of glass-ceramics samples with added black pigments

量黑色颜料的玻璃陶瓷样品如图 7 所示。由图可知,随着黑色颜料含量增加,玻璃陶瓷的颜色从灰色逐渐变为黑色。颜料含量越多,玻璃陶瓷颜色越深,其标准色卡号分别为 10B 7.5/1、10B 6.5/1、N6 1266、10B 5.25/1、N4.5 1263。

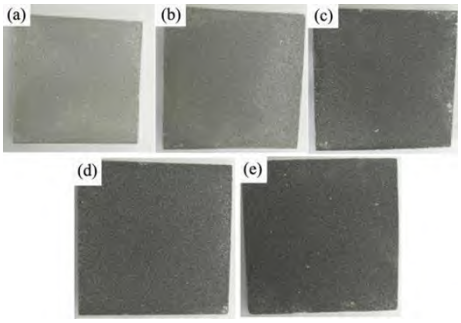

图 7　添加黑色颜料的玻璃陶瓷

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

Fig. 7 Glass-ceramics with added black pigments

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

添加不同含量黑色颜料的玻璃陶瓷样品 XRD 图见图 8。由图可知,5 组玻璃陶瓷中析出的主晶相均为氟闪石,次晶相均为透辉石。从图 8 中可以看出,添加黑色颜料后并未改变玻璃陶瓷晶相。这是由于颜料添加量较低所致。

添加不同含量黑色颜料的玻璃陶瓷样品的扫描电镜照片见图 9。

由图 9 可知:随着晶体析出量的增加,杆状晶体逐渐从玻璃基质中伸出,将会阻碍玻璃基质的致密性。添加不同含量黑色颜料的玻璃陶瓷样品的断裂

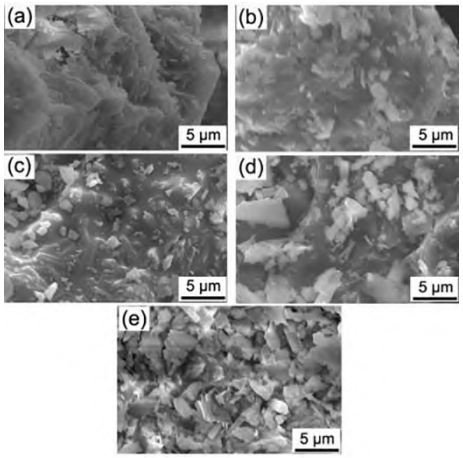

图 9　添加黑色颜料玻璃陶瓷样品的 SEM 照片

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

Fig. 9 SEMimages of glass-ceramics samples with added black pigments

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

模数见图 10。由图 10 可以看出,随着黑色颜料含量的增加,玻璃陶瓷样品的断裂模数先增大后减小,当添加 0.6 g 黑色颜料时,样品的断裂模数最高,为 21.95 MPa。

2.4　添加绿色颜料的玻璃陶瓷

绿色颜料的标准色卡号为 8.1G3.5/3.6。添加不同含量绿色颜料的玻璃陶瓷样品如图 11 所示。由图可知,随着绿色颜料含量增加,玻璃陶瓷的颜色从淡青色逐渐变为深绿色。颜料含量越多,玻璃陶瓷颜色越深,其标准色卡号分别为 5.6G8.5/1.2、

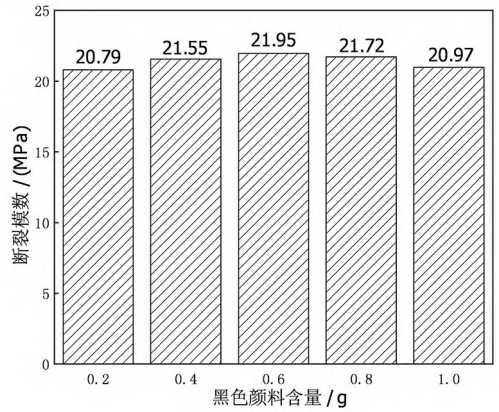

图 10 添加黑色颜料玻璃陶瓷的断裂模数

Fig. 10 Fracture modulus of glass-ceramics with added black pigments

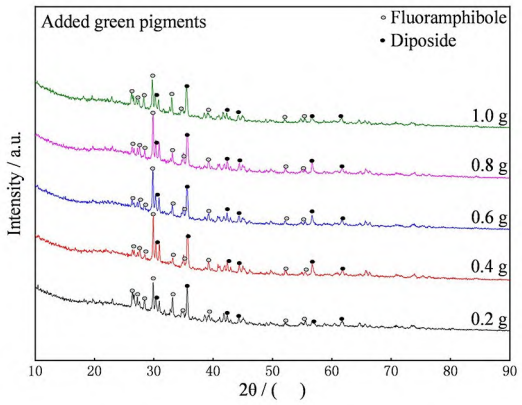

图 12 添加绿色颜料玻璃陶瓷样品的 XRD 图

Fig. 12 XRD patterns of glass-ceramics samples with added green pigments

7.5G 7.5/1.4、8.8G 7/2.4、9.4G 6.5/2.8、10G 6/4。

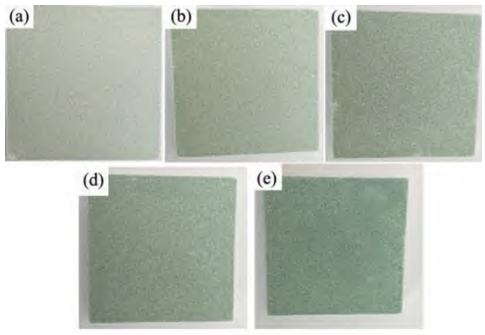

图 11 添加绿色颜料的玻璃陶瓷

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

Fig. 11 Glass-ceramics with added green pigments

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

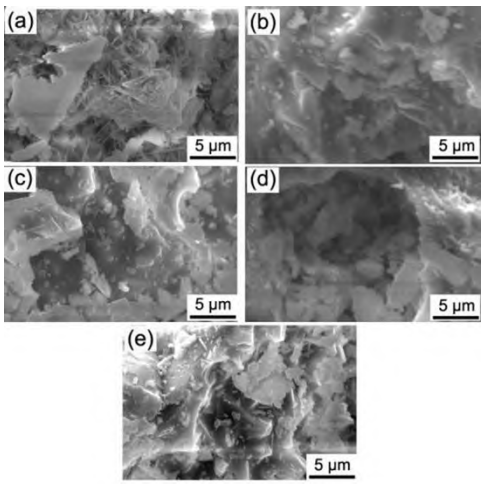

图 13 添加绿色颜料玻璃陶瓷样品的 SEM 照片

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

Fig. 13 SEMimages of glass-ceramics samples with added green pigments

(a)0.2 g; (b)0.4 g; (c)0.6 g; (d)0.8 g; (e)1.0 g

添加不同含量绿色颜料的玻璃陶瓷样品的 XRD 图见图 12。

由图 12 可知,5 组玻璃陶瓷中析出的主晶相均为氟闪石,次晶相均为透辉石。添加绿色颜料后并未改变玻璃陶瓷晶相。这是由于颜料添加量较低所致。

添加不同含量绿色颜料的玻璃陶瓷样品的扫描电镜照片见图 13。由图 13 可知,加入 0.2 g 绿色颜料的玻璃陶瓷样品析出大量细长杆状晶体,加入 0.4-0.6 g 绿色颜料后,析出的晶体主要呈杆状,且析出量显著增多。加入 0.8 g 及以上绿色颜料后,由于析出大量的晶体,反而形成孔洞,使玻璃陶瓷致密性下降。

添加不同含量绿色颜料的玻璃陶瓷样品的断裂模数见图 14。由图 14 可以看出,随着绿色颜料含量增加,玻璃陶瓷样品的断裂模数先增大后减小。当添加 0.6 g 绿色颜料时,样品的断裂模数最高,为 22.35 MPa。

黄色颜料中着色离子为 Zr^{4+} 和 Cd^{3+},黑色颜料中着色离子为 Fe^{2+}、Cr^{3+} 和 Co^{3+},绿色颜料中着色离子为 Cr^{3+}。随着颜料含量的增加,着色离子起到晶核剂的作用,在一定程度上促进玻璃熔体内部的晶体析出,但由于颜料添加量较少,因此并未改变析出

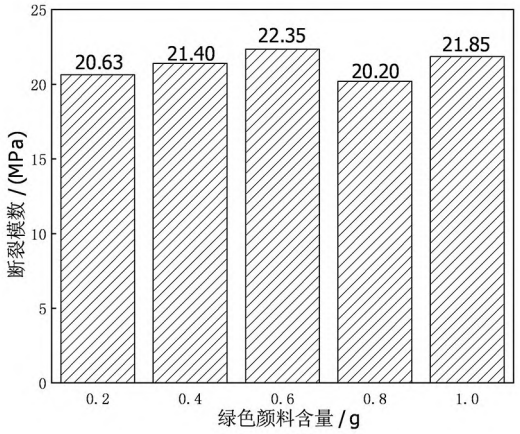

图 14　添加绿色颜料玻璃陶瓷的断裂模数

Fig. 14 Fracture modulus of glass-ceramics with added green pigments

晶体的晶相组成,氟闪石和透辉石中的离子可能会发生部分被尺寸及电荷相近的着色离子置换的现象,此时析出的杆状晶体浸润在玻璃基质中,实现紧密结合,因此获得最佳的力学性能。结合 Griffith 的微裂纹强度理论可知,晶体的临界强度 σ 可按下式计算:

$$\sigma = \left(\frac{Er}{\pi C}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

其中 E 表示弹性模量;r 表示断裂表面能(kJ·mol^{-1});C 表示微裂纹的临界长度(nm)。当含量增加到 0.8 g 以上时,大量析出的晶体对玻璃陶瓷的烧结过程起到阻碍作用,组织中孔隙开始增多,产生的微裂纹临界长度增大,从而导致玻璃陶瓷的强度下降。

3　结论

(1)未添加颜料制备玻璃陶瓷时,玻璃陶瓷呈白色,主晶相为氟闪石,次晶相为透辉石,其断裂模数为 20.34 MPa;

(2)添加黄色颜料制备玻璃陶瓷时,最佳添加量为 0.6 g,玻璃陶瓷呈淡黄色,其断裂模数为22.52 MPa;

(3)添加黑色颜料制备玻璃陶瓷时,最佳添加量为 0.6 g,玻璃陶瓷呈黑色,其断裂模数为 21.95 MPa;

(4)添加绿色颜料制备玻璃陶瓷时,最佳添加量为 0.6 g,玻璃陶瓷呈淡绿色,其断裂模数为22.35 MPa。

(5)添加适量颜料并不改变晶相组成,但可以调制玻璃陶瓷的颜色,并能提高玻璃陶瓷的力学性能。

参考文献:

[1]程金树, 李宏, 汤李缨等. 微晶玻璃[M]. 化学工业出版社, 2006.

[2]赵东. 粉煤灰赤泥玻璃陶瓷制备与性能研究[D]. 山东:山东建筑大学, 2013.

[3]Shuming Wang, Fenghua Kuang. Sol-gel preparation and infrared radiation property of boron-substituted cordierite glass-ceramics[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26(5): 445- 448.

[4]张娴. 粉煤灰玻璃陶瓷力学性能的研究[D].山东: 山东建筑大学, 2010.

[5]Malekzadeh H, Rezvani M. Effect of CaO additive on sintering and crystallization behavior of cordierite glass-ceramic prepared by sol-gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2013, 66: 199-205.

[6]Qingyu Pang, Yong Zhang, Jia Zhu, et al. Phase evolution and electrical properties of $BaO-SrO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3$ based glass ceramics prepared by sol-gel process[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014, 72:581-586.

[7]Qingyuan Hu, Tong Wang, Li Jin, et al. Dielectric and energy storage properties of barium strontium titanate based glass-ceramics prepared by Sol-Gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014, 71:522-529.

[8]李晓翔. 溶胶-凝胶法制备块状 Nd:YAG 微晶玻璃初探[J]. 广东化工, 2014, 3: 28-29.

[9]Rabiee S M, Nazparva N, Rajabi M. Structural behavior and in vitro bioactivity evaluation of Sol-Gel derived glass-ceramics basedon $SiO_2-CaO-P_2O_5-ZnO$ system[J]. Silicon, 2018, 10: 67-75.

[10]周婷, 林健. 工业及生活废渣制备彩色微晶玻璃的研究[J]. 材料导报 A, 2022, 25(11): 66-70.

[11]Chen Z, Du Y, Li Z, et al. Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge[J]. Ceramics International, 2015, 41(8): 9455-9460.

[12]Zhong J, Xue J, Huang Y. Effects of Fe_2O_3 on crystallisation and properties of $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ glass ceramics[J]. Advances in Applied Ceramics, 2021,120(3/4): 164-168.

[13]刘红玉, 孙元元, 周元超, 等. 晶化温度对高炉渣微晶玻璃性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 674-677.

[14]Si W, Ding C. An investigation on crystallization property, thermodynamics and kinetics of wollastonite glass ceramics [J]. Journal of Central South University, 2018, 25(8): 1888-1894.

[15]司伟, 张笠楠. 掺氟化钙硅灰石玻璃陶瓷析晶动力学研究[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 1019-1026.

[16]Si W, Xu H S, Sun M, et al. Transformation mechanism of fluormica to fluoramphibole in fluoramphibole glass ceramics[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2016, 2016(7-8): 1-8.