

天津大学

硕士学位论文

“泥人张”泥塑生产工艺优化研究

姓名：梁丽红

申请学位级别：硕士

专业：材料学

指导教师：崔振铎

20090601

中文摘要

“泥人张”彩塑是中国民间艺术的瑰宝，具有非常重要的文化和经济价值。本研究针对“泥人张”的传统生产工艺，从干燥和烧结两个阶段对其进行优化，以达到快速干燥、无裂硬化的目的。

采用真空干燥和高低温湿热干燥同传统的自然风干进行干燥后胶泥性能的对比，得到最佳的干燥方法为：真空干燥；最佳的干燥工艺为：干燥温度 60°C，真空度 80%。此时胶泥的干燥时间最短，收缩率最小，力学性能最佳。对于 10mm×10mm×60mm 的试样，干燥时间为 6h，较传统自然风干时间缩短约 66.7%；单向收缩率均小于 10%，体积收缩率小于 20%；抗折强度达到 2.0448MPa，较传统自然风干提高 26%。由于真空干燥本身具有的优越性使得干燥之后的胶泥微观结构较为致密，内部孔隙细小且均匀，进而得到较好的性能。

将完全干燥后的胶泥进行微波烧结，对比不同工艺下烧结体的性能，得到最佳的烧结工艺为：烧结功率 1kW，烧结时间 2h。当烧结功率大于 1kW 时，烧结体爆裂现象严重。对于 10mm×10mm×60mm 的试样，烧结时间为 2h 时，样品不爆裂，外观呈现理想的砖红色，抗折强度高达 11.02075MPa，样品性能最佳；烧结时间不足，则烧结不充分；烧结时间过长，则会过烧。采用 TG-DTG-DTA、FT-IR、SEM、XRD 以及 EDX 等手段对烧结机理进行研究。由于在烧结过程中胶泥内高岭石、白云母、石灰石和石英的物相转变以及产生的液相烧结导致了此时烧结体内部颗粒分布致密，孔隙细小均匀，优化的显微结构决定了良好的性能。

本文还对胶泥常见的烧结缺陷，即烧结黑心、起泡膨胀、变形以及开裂等进行了初步的探讨，提出了在整个作品的生产过程中可能的改进措施。

关键词：“泥人张”胶泥，真空干燥，微波烧结，烧结缺陷

ABSTRACT

The painted sculptural art of “Clay Figure Zhang” is a prestigious Chinese traditional folk art, which is of important culture and economy value. As for the problems existing in the traditional manufacturing process, a new optimizing technology including Non-crack drying and quick sintering was studied in this paper.

The vacuum-drying and the humidity-control-drying methods were compared with the original air-drying method in order to choose the best drying method and techniques. The result showed that the optimal performance could be obtained from vacuum-dried clay (the temperature is 60°C and the vacuum degree is 80%). For the 10mm×10mm×60mm standard sample, the time for drying is 6h, which is shortened by 66.7% than the air-drying; the shrinkage of three directions are all smaller than 10% and the volume shrinkage is smaller than 20%; the breaking strength of clay can be 2.0448MPa, which is increased by 26% than air-drying. Because of the advantage of vacuum-drying itself, the micro-morphology it get is denser, and the pores are finer and more uniform. The excellent microstructure determined the best properties.

The microwave sintering was performed after the drying, and the best properties were acquired when the power is 1kW and the time span is 2 hours. The results showed that the samples cracked when the power is larger than 1kW, and the sintering body became sintered and over-sintered from owe-sintered with the increasing of hour. For the 10mm×10mm×60mm standard sample, the brick red was obtained and the breaking strength can reach 11.02075MPa after 2 hours' sintering. It is considered that the phase transformation and the emerging liquid during the sintering lead to the optimized microstructure and ultimately the best properties.

The sintering defects including the dark center, swollen, distortion, and crack were also discussed and the control measures were proposed during the entire manufacturing process.

KEY WORDS: “Clay Figure Zhang”, vacuum drying, microwave sintering, sintering defects

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得天津大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：梁丽红 签字日期：2009 年 5 月 30 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

（保密的学位论文在解密后适用本授权说明）

学位论文作者签名：梁丽红

签字日期：2009 年 5 月 30 日

导师签名：程敏

签字日期：2009 年 5 月 30 日

第一章 文献综述

1.1 引言

“泥人张”彩塑是我国民间艺术的瑰宝，具有非常重要的文化和经济价值^[1]。由于传统的“泥人张”生产过程中，泥料干燥硬化需要较长的时间，严重地影响了生产周期和产量，阻碍了“泥人张”作为民族文化产业的发展。在市场经济高速发展的今天，对提高生产效率的要求更加迫切。因此，为了在激烈的竞争中得到发展就必须不断的完善自己，“泥人张”生产工艺优化的研究势在必行。

1.1.1 “泥人张”彩塑的背景简介

天津“泥人张”彩塑是清朝道光年间发展起来的一种民间艺术，自张明山先生创始，经历四代流传，至今已有 180 年的历史。“泥人张”彩塑属于室内陈列雕塑，一般尺寸不大，高约 40 公分左右，可放置案头或架上，故又称“架上雕塑”。彩塑艺术是一个涉及面极广，运用于各种环境装饰的艺术形式，有着服务社会、美化环境的重要作用。“泥人张”彩塑具有鲜明的现实主义艺术特色，能真实地刻画出人物性格、体态，追求解剖结构，夸张合理，取舍得当，用色敷彩，匠心独特，形成了独立的体系。郭沫若、赵朴初、吴作人、徐悲鸿等大师都分别题词、著文予以颂扬。中央电视台、香港、台湾、美国、荷兰、日本、韩国等电视台都进行过专题报道。外国人很早就以重金购买，“置诸博物馆中，供观赏”。在历届展览会上，它都被认为是出类拔萃的作品。日本芦屋市的一座中国近代艺术馆为“天津泥人张彩塑”建立了陈列专室，展出彩塑作品 58 件。近年来“泥人张”彩塑积极地推动国际间文化艺术的友好交流，成为中外交往的桥梁，产品现实市场和潜在市场巨大。

天津“泥人张”彩塑这支数代相传的艺术之花，扎根于古代泥塑艺术的传统土壤中，再经大胆创新，遂成为今日津门艺林一绝。在这样的一个信息时代，对于飞速发展的天津来说，“泥人张”这样传统的带有天津特色的手工艺品能够记录历史，让人们感受到天津不仅是一个国际化的都市，同样也是一个 600 多年的历史古都。如果能将这种带有天津特色的传统手工艺发扬光大，必能加深世界各国对天津传统文化的认识。因此提高“泥人张”彩塑质量稳定性和生产效率，具有重要的意义。

目前,“泥人张”泥塑所用材料是含沙量低且无杂质的纯净胶泥,经风化、打浆、过滤、脱水,加以棉絮反复杂糅而成“熟泥”,其特点是粘合力强。辅助材料还有本材、竹藤、铅丝、纸张绢花等。塑造好的作品应避免阳光直射或置于炉火周围,目前的晾干方法是自然风干。“泥人”彻底干燥后入窑烘烧,温度要达到 700℃ 左右,出窑后经打磨、整理即可着色。

1.1.2 “泥人张”彩塑的研究意义

随着我国旅游市场的开放,来津旅游的游客日益增多,甚至一些国内外商家提出了短期内定购大批量泥塑的订单,这使得传统的生产方法逐渐无法满足这一巨大的市场需求。首先,泥塑不能达到快速干燥的要求,一件完整的作品一般需要 30 天左右的时间^[2],因而不能满足批量大、交货时间短的订单要求。为缩减生产周期,采用加热快速干燥,则干燥过程中存在着产生爆裂、变形等情况。同时,泥塑最终要经过 600~700℃ 的烧结,消耗了较多的人力、物力、财力。特别是当生产数量较大时,生产成本较高,经济效益并不明显。另外,泥塑在干燥的过程中产生失水收缩、变形问题,胶泥收缩率较大严重损害到了工艺作品的艺术初衷,影响产品销售。

对传统工艺的改进将提高“泥人张”产品的质量,增强市场竞争力。生产效率的提高也将推动该产品更快的走向国际市场,会对中华民族传统文化在全世界范围内的宣传和保护起到积极作用,并给“泥人张”带来巨大的经济效益。因此,采取有效措施改进“泥人张”泥塑的生产工艺,降低生产成本,提高产品质量稳定性,无疑具有明显的经济效益和社会效益。

1.2 粘土的基本性质

1.2.1 粘土概述

粘土物料中含有的各类粘土矿物,因层间化学键较弱,晶格变形大,晶体生长速度极小,很少有大的结晶体,常成为粒度小于 2 微米的分散矿物。因此粘土矿物具有很大的表面积,表现出各种表面化学性质,故也可称为胶体矿物。

粘土粒子常是片状的,其层厚的尺寸往往符合胶体粒子范围,即使另外两个方向尺寸更大,但整体上仍可视为胶体^[3]。所谓粘土胶体不是指干燥粘土,而是加水后粘土与水组成的两相体系。

粘土粒子是带电的。其带电的原因有三:第一,粘土粒子不溶于水,表面残存着未被中和的酸基(如 SiO_3^{-1} , HSiO_3^{-1})和碱基($\text{Al}[\text{OH}]_2^{+1}$, Al^{3+}),因此带

有不同的电性。第二，在粘土结构中，硅氧四面体层中的 Si^{4+} 可能被 Al^{3+} 取代，而铝氧八面体层中的 Al^{3+} 可能被 Mg^{2+} 取代。这种同晶取代同时会使得粘土颗粒带负电荷。第三，断键带电。在各种矿物中，在结构上处于平面的氢和氢氧的价键是完全饱和的，但是在晶体的边缘处，铝，硅，氧和羟基离子并不是完全饱和的，因此晶格能够在平面上无限伸长。这些不饱和的开键，常称为断键。它们实际上由没有形成结构部分的外部粒子所饱和，保持电性中和。这些断键外的饱和粒子在一定环境下离解出去也可以使得粘土粒子带电^[4]。通常，粘土粒子带负电。不同种类的粘土矿物带电的机理并不一样。基于粘土矿物的粒度，这三方面的原因使得粘土和极性的水形成了具有特殊性质的胶体系统。从宏观上看，所谓的粘土及水组成的系统包括两类物质：泥浆（水占大部分）和泥团（粘土占大部分）。亦可以说，前者是粘土分散在水中的产物，后者是水分散在粘土中的产物。

1.2.2 粘土中的水分

粘土晶格表面上氧原子的未共享电子对，在晶格中过剩电子的作用下发生扭变，靠近粘土颗粒表面的水分子通过共价的氢键与表面的氧原子相互键合。此外，粘土晶格表面上的氢氧基能够和水分子形成氢键。共价键改变了水分子中电子的分布，因而又能与第二层水分子发生共价键合。粘土粒子表面的净负电荷，使得附近空间存在一个静电场，使得极性水分子发生定向排列。水分子的正电荷中心向着粘土颗粒表面，定向程度随着与粘土颗粒的距离的增加而降低。粘土颗粒表面的交换性阳离子在有水存在时发生水化。

在上述三个作用下，粘土中形成了结合水。通常按照粘土中水分的状态分类如下：结晶水及化学结合水；固态水（冰）；气态水（水蒸气）；结合水（吸着水：强结合水；扩散层水：弱结合水）；自由水。

结合水存在于矿物结晶格子中，但仍然保持水分子的形态。化学结合水存在于于矿物的水化物中。化学结合水同矿物晶格内其他原子紧密结合，必须在远高于 100°C 的温度下，才能从矿物中把化学结合水排除出去。结晶水是在较低温度下排除出去的。

温度下降时，土中的水一部分或者全部称为固体状态的水（冰），以夹层、透镜体或者粒状结晶的形式存在于土中。

水蒸汽通常存在于土的孔隙中。土中水蒸汽的移动，总是从蒸汽压高处移动向蒸汽压低处；或者当土中孔隙全部处于饱和蒸汽压时，则从高温处移向低温处。

结合水可分为吸着水和扩散层水。吸着水紧紧靠着土粒的表面，受着土粒的强大的吸引力；直接位于土粒表面的水分子受到约为 10000 大气压的压力。吸着水不仅可以存在于土粒的表面，而且也可以进入矿物的晶格内。吸着水与自由状

态的水相比,具有反常高的粘度,弹性以及抗剪强度。砂性土只含有吸着水,是散粒状态的。粘性土只含有吸着水时为坚硬的固体,磨碎后变成粉末。吸着水不可能以液体状态从一个土粒转移到另外一个土粒,只有在土被烘干时,才能使得吸着水变为水蒸气。扩散层水位于吸着水的外面,也是被土粒吸引着,但是要比吸着水的吸引力小得多。扩散层水的厚度变化很大,与粘土的矿物成分以及周围的介质成分有关。从工程的角度来看,还可把扩散层水分为弱结合水(薄膜水)和极弱结合水。弱结合水与土粒之间仍然有很大的吸引力。弱结合水层的厚度约为 20 到 30 个水分子的大小。弱结合水(薄膜水)能够从一个土粒转移到另一土粒中,这种移动是从较厚的水膜缓慢的转移到较薄的水膜中的。极弱结合水是扩散层水的最外层。这种水离土粒表面更远,并逐步过渡为自由水。扩散层水的存在使得粘土具有可塑性,随着极弱结合水含量的增加,粘土逐渐从固体、半固体状态过渡到流动状态^[5]。

自由水存在于土粒与水分子间吸引力作用范围之外,它的性质同普通的水无异,其运动是被重力和表面张力所控制的。

1.2.3 粘土的可塑性

把粘土与适当比例的水混合均匀制成泥团,当该泥团受到高于某一个数值剪应力的作用后,泥团可以塑造成任何形状,当去除应力后,泥团能永远保持其形状,这种性质称为可塑性。

粘土具有可塑性的原因:粘土可塑泥团与粘土泥浆的主要区别在于固体/液体之间的比例不同,由此引起粘土颗粒之间、颗粒与介质之间作用力的变化。粘土颗粒间存在两种力。

引力主要有范德华力、局部粘土粒子的表面静电引力和毛细管力。由于表面上有不平衡力场而产生的范德华力和偶极相互作用力,这种力的作用范围约距离表面 $20\text{\AA}$ 。毛细管力是塑性泥团中颗粒之间主要的吸引力。在塑性泥团含水量下,粒子表面的扩散水形成一层水膜,水的表面张力使得相邻颗粒彼此吸引。斥力则是由于粘土粒子带电表面的同号离子间引起静电的斥力。在水介质下中,这种力作用范围较大,约距离粒子表面 $200\text{\AA}$ 左右^[5]。

由于粘土颗粒间存在这两种力,当水含量高时,粘土颗粒相距较远,颗粒间可以表现出颗粒间斥力为主,这种即为粘土的泥浆状态。当含水量较少时,颗粒接近,吸引力加大,此时为粘土塑性体。

1.3 粘土的干燥过程

1.3.1 粘土干燥的基本原理

粘土的内部充满着各种形式的水分，其干燥过程分为三个阶段：升温阶段、恒速阶段以及降速阶段。其中各个干燥阶段的原理以及特征分别如下^[6]。

1、升温阶段

该阶段的特点是，生坯从初始温度被快速加热到载热体的饱和温度，随着生坯的受热，水分开始蒸发，生坯的含水量变化还不太大。由于生坯有较高的气孔率，有大量强烈扩张的粗气孔，以及存在着粘土颗粒的机械结合水和在粘土颗粒较厚的水化膜中含有少量的微弱持留水，所以在升温阶段，尤其是在排除生坯含水总量 3-5%之后的最初期，能够进行强烈的干燥。最初的干燥速度与生坯的含水量无关，而是取决于载热体的温度、湿度以及流动速度。干燥速度等于水分从生坯自由表面的蒸发速度。到升温阶段終了，在加热坯体与蒸发水分的热耗之间达到热平衡。

2、恒速阶段

该阶段的特点是，干燥速度在数值上等于水分从生坯表面的蒸发速度，生坯的水分含量几乎成直线变化，生坯表面的温度始终保持不变，因为热量主要消耗在水分蒸发上。生坯表面始终有来自坯体内层的湿润水。干燥的恒速阶段一直持续到从生坯表面蒸发的水量少于或者等于在毛细管力和渗透扩散作用下从生坯内层沿毛细管排列到生坯表面的水量为止。

恒速阶段的干燥速度已经与水从生坯表面的蒸发速度无关，而是依从于水从生坯内层向外层的移动速度。此时，水主要以水蒸气的形式排除，使得生坯失去大部分的物理化学水。因此，当干燥速度急剧下降时，表明恒速阶段结束。

3、降速阶段

该阶段的特点是，干燥速度下降，生坯温度升高。在此阶段，生坯的排湿强度与生坯临界水分和最终水分之间的平均水分成比例。

降速阶段可分为三个时期，第一个时期的特点是，只有最细小的毛细管还处于继续向生坯表面排湿的状态，较粗的毛细管排湿量很少，且在這些毛细管中，水的蒸发面移向坯体深处，总蒸发面减少，故干燥速度下降。

当毛细管的最终弯月液面脱离蒸发表面时，降速阶段的第二个时期即来临。生坯表面上形成相应于载热体参数的平衡水分，整个毛细管的蒸发面移向生坯深处，而随后产生的水蒸气则通过不断增长的毛细管向生坯表面扩散。

当生坯的最潮湿部分达到最大湿存水时，降速阶段的第三个时期即来临。生

坯温度接近干球温度计的温度，干燥速度逐渐降低至零，而且在生坯内形成主要由载热体参数和制品坯体的吸附性决定的平衡水分。干燥前生坯的水分和相应于坯体平衡水分下的干坯水分之间的差，取决于干燥过程中所排除的水量。在降速阶段，允许大大提高载热体的流速和温度。

在整个生坯干燥的过程中，同时还伴随着坯体体积以及各个不同方向尺寸的收缩。随着温度的升高，坯体干燥速度的加快，坯体中水分开始排除，充满粗毛细管的水和在“生坯-空气”界面上形成的凹形弯月液面的水的体积减少，毛细管中残留水的表面张力提高，引起坯体质点的相互靠近，而导致生坯收缩^[4]。尽管干燥速度逐渐降低，但在水分排除过程中，湿流仍不中断，收缩可一直进行到坯体质点彼此间相互接触为止，在这种情况下，颗粒质点间的摩擦力增大，并在摩擦力超过毛细管中水的表面张力的情况下，生坯收缩停止。

1.3.2 真空干燥的原理及过程

通常来讲，干燥水泥、胶泥类物质孔隙中水分的方法有四种^[7]，包括：溶剂替换法、冻干法、烘干法和真空干燥法。其中，溶剂替换法多使用有机溶剂，此种方法的优点是对材料的压力小对其孔结构影响甚小，但是会造成溶剂排除不干净，对材料的成分造成影响，而且有时使用的有机液体会与材料发生反应。冻干法的缺点是剩余了大量的水分。烘干法容易造成裂纹密度增加，并且随着干燥温度的增加会在一定程度上破坏材料的组成。

真空干燥技术用途广泛，干燥产品质量优异，并且可以回收有毒有害物质。早年间，在食品、医药工业中的应用较为广泛。近年来，由于其优良的干燥特性又被较多的应用在高科技领域，为人类的生存、健康提供了有利的保障，为人类的进步也提供了相当广阔的发展前景。

根据克劳修斯-克拉伯龙（Clausius-clapeyron）真空干燥理论公式：

$$P_s = 4.1868 \times \left(\frac{L}{V'' - V'} \right) \ln T + C$$

式中： V'' ， V' ——分别为气体和液体水的比容， m^3/kg ；

L ——汽化潜热， kJ/kg ；

P_s ——在温度 T 时的饱和蒸气压， MPa ；

T ——绝对温度， K ；

C ——固定常数。

由上式可知，水的沸点随压力的降低而降低，在压力很低的情况下，水可以

在很低的温度下沸腾汽化；在压力 P_s 不变的情况下，对系统加热，为保持平衡，必须有更多的水分汽化，加快干燥速度；如果保持 T 不变，降低压力 P_s ，为保持系统平衡，同样要有更多的水分汽化，加快干燥速度^[8]。

真空干燥法就是利用这一原理，在控制条件下不断地用真空泵从样品室中往外抽气，降低样品室中的压力直至达到样品室温度下水的饱和蒸汽压，此时残留在试样表面上的水沸腾而迅速汽化，汽化后的水蒸汽随后被真空泵抽出。如此循环，便达到真空干燥的目的。

1.4 粘土的烧结过程

1.4.1 粘土烧结的基本原理

粘土坯体经过干燥工序后，进入焙烧窑内，借助内燃燃烧时发出的热量，使其烧制成为组织致密、机械强度高的成品，这是粘土烧结多孔砖整个工艺的最后一个环节。

粘土烧制成砖的过程中会发生一系列物理化学反应。碳氧化燃烧，脱除结晶水。有机质和黄铁矿分解，金属组分氧化物、氧化硅、氧化铝与其他物质化合。特别是与碱性氧化物化合产生新的化合物。使矿物热解成一种或若干种组成更为简单的矿物，颗粒熔融并产生少量结晶，坯体收缩，最终使产品强度提高。由于粘土烧结成的砖大都内部含有一定的孔隙，即为多孔砖。多孔砖的体积比标准砖大，这时所提供的空气量一定要充足，并要保证足够的保温时间，让粘土坯体充分燃烧，避免出现黑心砖。石灰石含量高的粘土原料，延长保温时间可使 CaO 与 SiO_2 反应充分，生成稳定的硅酸三钙，避免石灰爆裂现象。

焙烧的过程大致可以分为以下三个阶段^[9]。

1、干燥及预热阶段（20~400℃）

脱水 400℃ 以下时，粘土的主要变化是排出纯机械结合的孔隙水、分子吸附水、渗透结合水以及在含有蒙脱石情况下的层间水。这些水分的排除过程是彼此交叠的，并无明显的分界线。

在这一阶段粘土的吸湿含水率是很重要的，因为过分干燥的坯体进入潮湿气氛的干燥带后，会因为其含水率低于吸湿含水率而再度吸湿，导致制品发生面层的网裂。还应该避免坯体过快脱水，因为水蒸气的快速蒸发会使得坯体内部产生很大的水蒸气压力，严重时会引起坯体爆裂。

2、加热阶段（400~900℃）

这一阶段的主要变化为：脱化学结合水（结晶水）。在 400 至 700℃ 温度范

围内，粘土将失去其大部分化学结合水。在这一温度间隔内，坯体产生的缺陷的特点是，裂纹主要在砖的内部生成，向边缘部位扩展。对于实心砖而言，内部裂纹仅能通过哑音或者横断面的观察显示其存在，裂纹的走向往往沿着泥条的挤出方向，这是识别这一阶段裂纹的特征。对于空心砖而言，裂纹往往在内壁产生，走向仍然和挤出方向一致。

出现裂纹的原因可以解释为，坯体在加热阶段中一方面形成表面和内部的温度差，另一方面，在温度差的作用下，形成表面和内部的不同膨胀状态。因此，在坯体内部产生了大的应力，当应力超过了材料的弹性膨胀能力后，就产生了上述裂纹。

3、烧成阶段（900 °C 至最高温度段末端）

通常把焙烧到 900 °C 以后发生的最终形成产品典型性能的所有变化过程概括为烧成阶段。其中包括黄铁矿的分解和硫酸盐的生成、石灰石的分解、石英晶型的转变导致的体积的突然膨胀等。

4、冷却阶段（由最高温降下起始）

石英的含量越高，对冷却的敏感性越大。致密的坯体，比较疏松的坯体对冷却更为敏感。在同种原料的情况下，烧结程度越高，对冷却的敏感性也越低，因为这种情况下，会有更多的石英同原料中的其他组分结合。

含有多量分散碳酸钙的原料，如果也含有较多的石英，它们一般表现不出应有的冷却敏感性，这是因为通过碳酸盐的分解放出二氧化碳使得坯体孔隙化。成孔作用虽然降低了导热率，但因为它能提高坯体的弹性膨胀能力，所以最终有效的减小了冷却敏感性。

焙烧过程四个阶段中，任何一个阶段工艺控制不当，都会使得烧结体最终产生各种缺陷和裂纹，其中典型的裂纹类型如下图 1-1 所示^[10]。

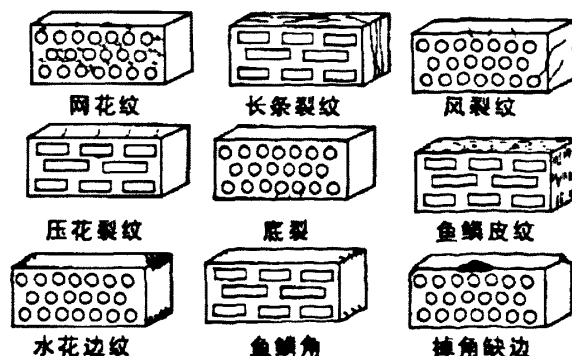


图 1-1 烧结后出现的典型的裂纹类型

Fig.1-1 Typical crack styles after sintering

1.4.2 微波烧结的原理及进展

微波烧结是利用微波电磁场中陶瓷材料的介质损耗使材料体加热至烧结温度从而实现材料的烧结和致密化,它是快速制备高质量的新材料和制备具有新的性能的传统材料的重要技术手段。

介质材料在微波电磁场的作用下会产生介质极化,如电子极化、原子极化、偶极子转向极化和界面极化等^[11]。在极化过程中极性分子由原来的随机分布状态转向依照电场的极性排列取向,由于微波电磁场的频率很高,随着交变电磁的频率不断变化,分子的取向也在不断变化。但材料内部的介质极化过程无法跟随外电场的快速变化,极化强度矢量会滞后于电场强度矢量一个角度,导致与电场同相的电流产生,从而构成材料内部的耗散。在微波波段,主要是偶极子转向极化和界面极化产生的吸收电流构成材料的功率耗散。微波烧结的关键取决于材料自身的特性,如介电性能、磁性能以及导电性能等。当微波穿透和传播到介电材料中时,内部电磁场使电子、离子等产生运动,而弹性惯性和摩擦力使这些运动受到阻碍,从而引起了损耗,这就产生了体加热^[12]。

微波烧结具有烧结温度低、烧结时间短、能源利用率和加热效率高、烧结产品性能好、烧结方法安全卫生无污染等优点。微波加热的加热速度快,加热温度高,高效节能,对某些材料甚至可以以很少的输入能量实现 2000°C 以上高温。由于微波对大多数粉末陶瓷材料有很大的穿透性,可以均匀地加热工件,减小高温烧结过程中的温度梯度,从而降低由膨胀不均匀产生的材料变形,使迅速升温成为可能。而且在高温下停留的时间可以大幅度缩短,抑制晶粒的长大,改善材料的物理及力学性能。与传统的烧结工艺生产的工件相比,用微波烧结制成的工件具有较高的密度、硬度和强韧性。短时间烧结产生均匀的细晶粒显微结构,内部孔隙很少,孔隙形状比传统烧结的圆,因而具有更好的延展性和韧性^[13]。

微波烧结具有许多优点:不存在高温下辐射传导的阴影效应,减小了热变形;被微波烧结的材料具有极为细小的显微结构,使烧结纳米材料成为可能;微波烧结使工件表面成分变化可能性降低;微波烧结能降低烧结温度,提高烧结密度;改善产品质量。微波烧结技术已经被证明是加热和烧结功能陶瓷、工程陶瓷、磁性材料和硬质合金等材料的最好方法^[14]。

另外微波烧结具有选择性烧结的特点。对于多相混合材料,由于不同介质吸收微波的能力不同,产生的耗散功率不同,热效应也不同,可以利用这一点来对复合材料进行选择性的烧结,研究新的材料和得到材料的更佳性能^[15,16]。微波烧结还具有瞬时性和无污染性。微波加热过程中无须经过热传导,因而没有热惯性,即具有瞬时性,体现了节能和易于控制的特点。同时,微波热源纯净,不会污染

所烧结的材料,能够方便地实现在真空和各种气氛及压力下的烧结,烧结过程中也不会像烧油、气、煤等产生有害气体污染环境^[11]。

20 世纪 80 年代中后期,微波烧结技术被引入到材料科学领域,逐渐发展成为一种新型的粉末冶金快速烧结技术。近 20 年来,微波技术在材料科学领域中的应用越来越受到人们的关注,且应用领域也不断扩大。特别在陶瓷材料研究领域,这一项新技术已成为研究的热点,并成功地制备出了 SiO_2 、 Fe_3O_4 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 、 BC 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-2ZrO}_2$ 和 TiO_2 等陶瓷材料及陶瓷复合材料^[17,18]。国内外研究者至今几乎对所有的氧化物陶瓷材料都进行了微波烧结方面的研究^[10]。 B_4C 、 SiC 、 Si_3N_4 和 TiB_2 等是用微波成功烧结的非氧化物陶瓷材料。

对于大多数的氧化物陶瓷材料如 SiO_2 、 Al_2O_3 等,它们在室温时对微波是透明的,几乎不吸收微波能量,只有达到某一临界温度后,它们的损耗正切值才变得很大。对于这些材料的微波烧结,常加入一些微波吸收材料如 SiC 、 Si_3N_4 等作为助烧剂,使它们在室温时也有很强的微波耦合能力,达到快速烧结的效果。Holcombe 发现^[19],在用微波烧结非氧化物陶瓷材料的过程中,可加入各种烧结助剂,如 C 、 Mo 、 TiB_2 、 CrB_2 和 MoSi_2 等。对于此类材料的微波烧结,也可采用混合助热保温结构来解决加热问题,即在试样与保温结构周围加入一些强微波吸收材料,利用这些材料在常温下可大量吸收微波的特性来加热样品,在高温阶段则由试样直接接收微波加热,并利用热失控现象和微波的非热效应来加快物质的扩散以及降低烧结温度,从而可大大提高陶瓷的烧结速度,并获得比常规烧结工艺晶粒更细小、均匀的材料^[20]。

保温材料的选择及保温结构的设计对于达到稳定的加热保温效果、改善加热均匀性、提高加热效率具有重要影响。选择的保温材料应满足耐高温、保温性能好、绝缘性好、可反复使用等要求,并能被微波透过,高温下不与微波发生作用(或作用甚微),从而有利于被烧结材料吸收微波能,减小热损失提高微波能的有效利用率,预热低损耗材料和防止加热腔中发生微波打火现象等多重作用。

研究表明,以一种轻质、多孔的莫来石耐火砖作为保温材料,盛装试样的坩埚采用高纯刚玉坩埚,将刚玉坩埚放入保温耐火砖中,采用了 1:1 (体积比)的石墨粉和三氧化二铬作为辅助加热材料,在此烧结条件下,只需 15 分钟即可烧结出相对密度达到 99%的牙科全瓷材料^[21]。美国橡树岭国家实验室的研究人员对 8mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 进行了微波烧结研究,发现在未放置保温材料烧结时,试样严重开裂。经过实验,他们将素坯放置于装有 SiC 棒的保温材料烧结时,开裂现象完全被抑制,最终获得了晶粒尺寸为 2.2 μm ,相对密度为 99.47%的陶瓷材料^[22]。此外还可采用常规加热与微波加热相结合进行处理,即先通过常规加热将坯体加热到临界温度附近,此时材料已具有很强的微波吸收能力,然后再进行微波加热

烧结。对于烧结温度不是很高的情况,还可以采用二次加热技术^[17]。

对于高损耗的材料,其微波加热特性是低温段极易实现有效微波加热,但在高温段却十分困难。具有半导体性能和导电性能的陶瓷及陶瓷-金属复合材料,如 Si、TiB₂、B₄C、Al₂O₃-TiC-MoNi 都体现出上述特性。有效的解决方法是对这些材料表面涂层处理后进行烧结。另外决定微波烧结可行性的重要因素是材料的高温分解和微波激发等离子体,解决这些问题的有效方法是在烧结系统中引入电离能高的高压保护气体,构成所谓的气体微波烧结技术。高 N₂ 压的引入阻止 Si₃N₄ 陶瓷的高温分解,使其密度达到理论密度的 98%,也可将 SiC 加热到 2000 °C 高温,为致密化烧结 SiC 奠定了基础^[23]。另外对于大尺寸、复杂形状的陶瓷材料在烧结过程中容易出现非均匀加热现象,严重时还会导致陶瓷材料开裂。对这些问题主要采用混合加热、对原材料进行预处理以及能量分配等方法来解决^[11]。

近年来微波烧结技术还出现了许多新的应用。20 世纪 90 年代末期,美国宾州州立大学微波工艺研究中心的 Roy 教授等人^[24,25]突破传统观点,利用微波烧结技术率先成功制备出了 Fe、Cu、Ni、Co、W 及 Fe-Cu、Fe-Ni、Ni-Al-Cu 合金等金属粉末冶金样品,制品的各项性能均明显优于传统工艺制品,如 Fe-Ni 合金的断裂强度比工业产品高出 62.4%。

在功能陶瓷方面,O.P.Thakur^[26]等人对 Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO₃(BST)的微波合成和烧结进行了研究,结果发现用微波合成烧结的 BST 的致密度高、粒径小及颗粒均匀、线性热扩散系数及介电性能都比用常规烧结的 BST 要好,且合成和烧结时间大大缩短。H.X.Liu^[27]等人用微波水热合成 PZT 压电陶瓷粉末,合成粉体的粒径在 40 至 60nm 之间,且粒径尺寸分布比较窄。李俊^[28]等人采用微波高温烧结炉对 Ni-Zn 铁氧体软磁材料进行了公斤级烧结工艺研究,在烧结时间大大缩短的同时获得了与常规烧结相同的性能。Singh 等^[29]对掺杂 Sm 的 PTC 陶瓷进行研究得到的矫顽磁场系数较高的微波烧结产物。谢志鹏等^[30]用微波烧结的 Ce-Y-ZrO₂ 陶瓷具有较高的挠曲强度(1195MPa)和断裂应力(13.7MPa)。Cable^[31]在 19 世纪 60 年代首先制备出了透明氧化铝陶瓷。用传统方法烧结出来的多晶陶瓷由于存在着晶界、第二相和气孔等结构,而极大地影响了其光学性能,而采用微波烧结,获得了致密度高、晶粒结构均匀的多晶材料,使得由于气孔和晶界造成的对光线的散射大幅度降低,这就提高了多晶陶瓷的透光性,因此采用微波烧结的方法比常规烧结更容易制备出透明陶瓷^[32]。目前,采用微波烧结的方法已经成功地制备出了一些透明度很高的陶瓷,如 Al₂O₃、MgAl₂O₄ 以及 AlN 等。J.P.Cheng^[31]等人在制备氧化铝透明陶瓷的过程中,采用高纯氧化铝粉末做原料,并添加适当的烧结助剂置于 2.45GHz、1.5kW 的单模腔中,升温速率为 150°C/min,在 1700°C 条件下烧结 10min 就能得到致密而透明的 Al₂O₃,如果适当延长烧结时间(不超过

30min), 在其他条件相同的情况下, Al_2O_3 的透明度就更高了。而且, 若添加适量的透光元素, 还能制得透明的彩色 Al_2O_3 , 如添加 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)=0.25\%$, 样品呈红色, 添加 $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.25\%$, 样品呈绿色。

利用微波合成纳米材料也取得了一定的进展。H.C.Park^[33]等人通过对溶胶前驱物进行微波加热的方法合成了 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末, 并与常规的加热合成进行了对比, 结果发现在相同的温度条件下用微波合成比用常规加热合成产物中 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量高。北京科技大学李云凯^[34]等人采用 Al_2O_3 和 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ 纳米粉为原料, 对不同配比的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\text{Y})$ 复相陶瓷进行微波烧结研究, 获得了很高的致密度, 并提高了断裂韧性。晋勇^[35]等人采用微波烧结新技术研究了纳米金属陶瓷材料的烧结工艺与性能, 结果表明, 微波烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiCN-Mo-Ni}$ 纳米金属陶瓷在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下保温 10 分钟, 可达到 99% 的相对密度, 烧结温度降低, 烧结时间大幅度缩短, 且烧结前后晶粒尺寸变化很小。瑞典微波技术研究所利用微波能将超纯硅石加热到 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 用于制造光纤材料, 与利用传统热源加热相比, 不仅可以降低能耗, 而且降低了石英表面的升华率^[36]。M.C.Patterson 研究了在 2.45GHz 频率下对 Si_3N_4 刀具材料进行的微波烧结。每炉最多烧结 90 件, 最大质量为 1kg , 最终烧结密度为 $95\%\sim 97\%$, 平均力学性能均优于常规烧结刀具^[36]。中国科学院冶金研究所提出了汇聚天线激励介质多模谐振腔, 将微波能量均匀地约束在烧结区域内从而实现高场能量密度与场均匀分布相统一, 在 2.45GHz 频率下微波烧结可以制备的坯件直径达 96mm (发动机增压转子), 试样不开裂、组织均匀、最终烧结密度为理论密度的 97%。它是到目前为止报道的最复杂的微波烧结陶瓷部件^[36]。

1.5 本文的研究思路与内容

1.5.1 研究思路

本文针对“泥人张”泥塑在干燥硬化以及最终烧结定型过程中存在的问题, 分别从改进干燥方法和烧结方法两个方面研究胶泥快速、无裂硬化的新技术, 而对“泥人张”泥塑的生产工艺加以改善。

基于“泥人张”彩塑属于室内陈列艺术品, 本着在“泥人张”作品创作完成之后, 在其干燥以及烧结过程中不能产生爆裂、变形; 尽量缩小样品收缩; 力学性能不得恶化等几大原则, 采用先进的干燥手段以及高科技的烧结方法来加快“泥人张”作品的干燥速率和烧结速率, 用以减少整个“泥人张”艺术品的创作时间, 提高创作效率。

在干燥过程中,拟采用真空干燥以及高低温湿热箱温湿度可控干燥两种干燥方法来代替传统的自然风干,比较三种干燥方法所得到的干燥效果,选择其中最佳的干燥方法,提高“泥人张”干燥硬化速率。

在烧结过程中,拟采用新型的微波烧结方法来代替传统的电炉烧结,用以缩短烧结时间,改善烧结质量,减少烧结过程中所耗费的人力物力财力,进一步提高“泥人张”艺术品产业的经济效益。

结合研究结果选出合适的“泥人张”快速干燥及无裂烧结的产业化工艺。

1.5.2 研究内容

本论文的主要研究内容如下:

①胶泥的干燥

以“泥人张”工作室提供的胶泥作为原料,在测量其标准湿胶泥的原始含水率的前提下,向胶泥中加入去离子水,制得“泥人张”创作用的湿胶泥样品。成型后,分别采用自然风干、真空干燥、高低温湿热箱干燥等三种干燥方法对胶泥进行干燥。比较不同的干燥方法以及干燥工艺对胶泥干燥时间、收缩率、微观形貌及结构、力学性能及孔径与比表面积等的影响,最终选择最佳的干燥方法以及干燥工艺。

②胶泥的烧结

将完全干燥之后的样品进行微波烧结,分别研究烧结功率以及烧结时间对胶泥性能的影响。对烧结后胶泥的宏观形貌、力学性能、微观形貌以及胶泥内部的孔径与比表面积等各个方面进行评价,最终制定出最佳的微波烧结工艺,并对烧结的机理进行研究。最后对烧结过程中产生的样品缺陷进行分析,从而为其生产过程提出一系列改进措施。

综合上述研究,提出“泥人张”最终产业化方案,在保证干燥和烧结质量的前提下,缩短传统生产流程的周期,提高经济效益。

第二章 干燥方法及工艺对胶泥性能的影响

2.1 引言

在“泥人张”的创作过程中，一个重要而且必备的过程就是胶泥的干燥，当一件作品创作完成之后，必须要经过一定时期的干燥，即水分的散失过程。坯体的泥料是由固体颗粒组成的，在颗粒之间的空隙（气孔）内部充满着水和空气。在干燥过程中，随着温度以及湿度的变化，这些水分会从胶泥内部散发到空气中，使得胶泥的含水率下降，得以干燥。只有这样，样品才得以长期保存而不至于变形或者收缩。

真空干燥可以使样品表面的水在较低温度下达到饱和蒸汽压，提高真空度可以降低样品周围的环境压力，有利于样品微小毛细孔中的水分变成水蒸气快速扩散迁移排出以加快硬化干燥定型。同时，为了让样品中的水分较快排出，通常在提高真空度的同时提高温度，主要是为了提高样品的水分蒸汽分压。在含水量相同的情况下，温度越高，扩散效果越好，从而提高样品的干燥速度^[37]。

虽然升高温度有利于水分的蒸发，但是也要适度，否则会影响热量的传输。由于胶泥在干燥的过程中，内部含水率会随着时间的延长、温度的升高而降低。当胶泥内部含水率低于周围环境的含水率的情况下，样品会发生返潮现象，并且水分会由高浓度向低浓度处扩散，这样会严重影响样品的干燥速度；当胶泥内部的含水率高于周围气氛的含水率时，样品干燥速度加快。但是，如果环境与胶泥内部二者的含水率相差过大，会使得胶泥内部产生很大的压强，随之会产生很大的应力，有可能导致胶泥的开裂和变形。

故在胶泥的干燥过程中，一方面需要调节环境的温度，加快干燥速率，另一方面，需要合理的控制环境的湿度，既有利于加快干燥速率，同时还可以防止胶泥的变形和开裂，提高胶泥的干燥质量。这样既控制温度又控制湿度的方法，可以通过高低温湿热试验箱来实现。

本章的研究内容主要是：分别采用真空干燥以及高低温湿热箱温湿度可控的干燥方法，提高环境温度，并且通过调整环境的压强以及湿度，降低干燥过程中胶泥整体内外的湿度差，使胶泥均匀失水，并且快速去除原始泥料中的大量水分，减少或消除泥料干燥硬化过程中造成的变形及表面开裂现象。并采用自然风干作为对比，分析比较三种干燥方法下的干燥速度、干燥后胶泥的表面形貌、力学性能及孔隙特征，确定最佳的干燥方法及工艺。

2.2 试验材料及设备

2.2.1 试验材料

从“泥人张”工作室取来的标准湿胶泥，以及在放置后出现水分散失的胶泥中加入适量的去离子水制得的等价湿胶泥。

2.2.2 试验设备及器具

本章试验所用到的主要设备及器具如下表 2-1 所示。

表 2-1 试验主要设备及器具
Tab. 2-1 Equipments used in the experiment

设备名称	型号	主要参数	产地
电子天平	TD12001	频率 50Hz 功率 5VA 最大称量 1200g	天津市天平仪器 有限公司
电热恒温真空干燥箱	DZF-0B	220V, 50Hz 温度范围 50~20° C	上海跃进医疗器械厂
高低温湿热试验箱	GDS-225	温度范围-50° C-150° C 湿度范围 30%-98%	北京雅士林试验设备 有限公司
比表面及孔隙度 分析仪	NOVA-2000	孔隙度: 3.5-2000 比表面积≥0.01m ² /g	美国康塔公司
X 射线衍射仪	RIGAKU D/MAX 2500v/pc	18kW 转靶 X 射线发生 器, 最小步进 0.0001°, 角 度范围 60-163°	日本理学
万能材料试验机	M350-20KN.cx	静载最大量程: 200KN, 另配有 2500N, 1000N 传感器	英国 Testometric 公司
环境扫描 电子显微镜	XL30ESEM	配有 ISIS300 型 射线能谱仪	荷兰 Philips 公司

其他工具：游标卡尺、刀、保鲜膜、玻璃板等。

2.3 研究方法

2.3.1 样品制备

按照原始胶泥的含水率配置湿胶泥，制成尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 60\text{mm}$ 的试样，用来测量胶泥的干燥时间、收缩率以及力学性能。

2.3.2 胶泥干燥时间的测量

将制好的试样分别经过自然风干、真空干燥以及高低温湿热箱干燥，对在三种不同的干燥方法下，干燥相同时间所得到的胶泥的宏观形貌进行观察，用以定性地比较干燥时间的长短。

另外，在干燥之前用电子天平称量各自的原始重量，并记录干燥开始时的初始时间。然后在干燥过程中，每隔一个小时称量一次，记录重量变化；干燥至一定时期，每隔半个小时称量一次；临近干燥完成时，每隔十分钟称量一次，最后直至胶泥完全干燥，即此时胶泥的质量恒定而不再发生变化，此时记录干燥完成时的时间。最后计算在不同的干燥条件下，胶泥完全干燥所需要的干燥时间，用以定量地比较干燥时间的长短。

2.3.3 胶泥收缩率的测量

利用尺寸比较法，测定泥塑在捏制成型时和完全干燥后的尺寸变化，从而计算出在不同干燥条件下，试样的单向收缩率以及体积收缩率。

将胶泥制成尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 60\text{mm}$ 的试样，用游标卡尺分别测出试块的原始长度 (L_0)、宽度 (B_0) 和高度 (H_0)。经过不同的干燥方法完全干燥之后，测量其干燥后长度 (L_1)、宽度 (B_1) 和高度 (H_1)。每种条件下的收缩率均取 5 块试样的平均值。

$$\text{试样的体积收缩率 } R_0 = \frac{L_1 \times B_1 \times H_1 - L_0 \times B_0 \times H_0}{L_0 \times B_0 \times H_0} \times 100\%$$

$$\text{试样的长度收缩率 } R_1 = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100\%$$

$$\text{试样的宽度收缩率 } R_2 = \frac{B_1 - B_0}{B_0} \times 100\%$$

$$\text{试样的高度收缩率 } R_3 = \frac{H_1 - H_0}{H_0} \times 100\%$$

2.3.4 胶泥力学性能的测量

“泥人张”彩塑属于室内陈列性雕塑,虽然不需要具有非常优良的机械性能,但是泥塑需要具有一定的强度,以维持其稳定性。本文利用三点弯曲法对试样的抗折强度进行测定。其原理为将试样放在两支点上,然后在两支点间的试样上施加集中载荷,试样将变形或断裂,如图 2-1 所示。由于胶泥属于脆性材料,随着载荷的增加,试样发生脆性断裂,数据由电脑自动记录。

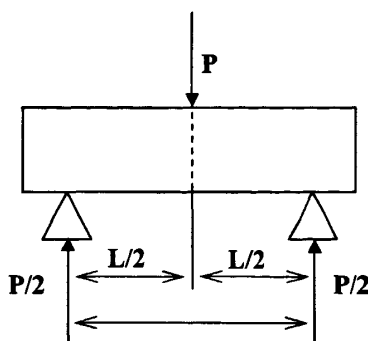


图 2-1 试样抗折受力示意图

Fig. 2-1 Figure of anti-flex stress of samples

将制得的尺寸约为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 60\text{mm}$ 的长方体试样,在不同的干燥方法下完全干燥之后测量其抗折强度。测量之前将试样表面用砂纸打磨光滑,去除毛刺和明显凹凸颗粒,用游标卡尺测量其尺寸后,由万能材料试验机完成测定。每组试件 5 个,结果取平均值。

2.3.5 胶泥微观形貌的观察

利用环境扫描电子显微镜 XL30E SEM 观察胶泥干燥后的微观形貌。

2.3.6 胶泥孔径与比表面积的计算

由于“泥人张”的胶泥属于多孔结构,因此其孔的尺寸和孔径分布情况会直接影响到其力学及物理学特性。通过比表面及孔隙度分析仪对干燥后的胶泥进行分析,研究其孔隙结构对胶泥性能的影响。此分析仪器的原理是采用氮吸附法,利用氮的等温吸附特性,测定比表面积以及内部孔径分布。

2.3.7 胶泥物相组成的分析

利用 RIGAKU/D/MAX X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction) 分析胶泥干燥后的物相组成。工作参数为 Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 40kV, 200mA, 扫描范围 $10-80^\circ$ 。

2.4 试验结果与分析

2.4.1 原始胶泥的基本性质

“泥人张”创始人的作品能保存至今 180 年不燥不裂, 首先在“备泥”上是有讲究的。要选择粘性极强的红色黏土 (俗称胶泥) 进行加工。打制时, 将一定量胶泥放在青石板上, 用木槌反复砸制, 一边砸一边加入棉絮等配料, 砸泥的火候非常重要, 决定着成品的结实程度和可塑性。打制成型的土坯称为熟土, 用油布分别包好, 放入窖内保存, 随用随取^[2]。

1、化学成分分析

试样物相的表征手段采用 X 射线衍射分析, 主要是对胶泥中的物相组成进行定性分析。这里采用粉末法来分析原始胶泥的物相。所得结果如下图 2-2 所示。

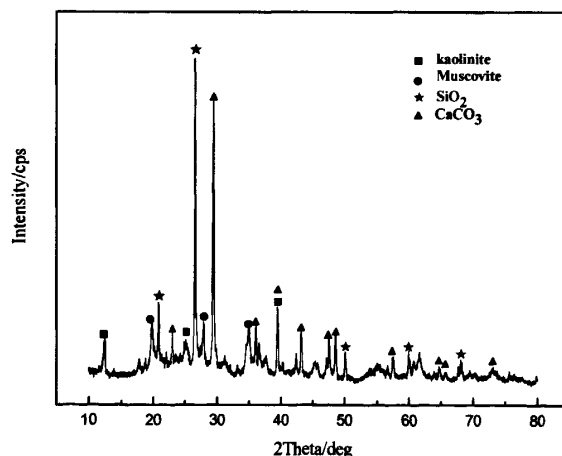


图 2-2 原始胶泥的 XRD 图谱

Fig. 2-2 XRD pattern of original clay

根据图 2-2 标定的衍射峰, 可以确定原始胶泥主要的物相组成为高岭石 (Kaolinite)、白云母 (Muscovite)、石英 (SiO_2) 以及 CaCO_3 。

高岭石是一种主要硅酸盐粘土矿物, 其化学组成为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, 理论化学成分为 SiO_2 占 46.5%、 Al_2O_3 占 39.5%、 H_2O 占 14.0%。主要是硅氧四面体

和水铝石层八面体相间重迭组成的 1:1 型层状结构硅酸盐矿物^[38]。白云母同样属于一种硅酸盐粘土矿物，其化学组成为 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ，属于 2:1 型层状构造硅酸盐矿物，其结构由 2 个硅氧四面体和 1 个氧铝八面体组成^[38]。

2、原始胶泥含水率的测定

原始胶泥的初始含水率的计算方法为 $a = \frac{M1 - M2}{M1} \times 100\%$ 。其中 M1 为试样原始质量；M2 为干燥至试样质量不变时，即完全干燥时试样质量。根据 M1 以及 M2 来计算其原始含水率，最终原始含水率取三个试样的平均值。测量结果如下表 2-2：

表 2-2 原始胶泥的含水率

Tab. 2-2 The clay's percentage of water content

试样标号	1#	2#	3#
原始质量 M1 (g)	29.7402	29.7246	29.8012
干燥后质量 M2 (g)	19.8882	19.7806	19.9066
初始含水率 a (%)	0.331269	0.334538	0.33202

由此计算得平均初始含水率为 0.332609，约为 33.3%。

由于干的原料或泥料只有弹性而无塑性，颗粒之间是靠范德华力聚集在一起，这种力的范围很小，仅仅在点接触区发生作用，很小的外力就可以使得泥料断裂。向胶泥中加水，使水存在颗粒间隙的毛细管时，毛细管力对粘土颗粒结合有很大作用。毛细管越细，粒子间的毛细管吸引力越大，使得泥团变形所施加的应力也越大。

当外力作用于塑性泥团时，粘土颗粒间发生相对滑移，颗粒靠近，导致吸引力和斥力都升高，但总的合力表现出吸引力的升高。由于毛细管内保持水膜的连续性，颗粒移动后又平衡在新的位置上，这时，颗粒间以吸引力为主的力的关系仍然保持不变，当外力除去后泥团能维持变形后的形状不变。但泥团显示塑性是有一定的条件的。当加水量过少，不能保持颗粒间水膜的连续性，在外力作用下颗粒位移到新的位置。由于水膜中断，导致毛细管力下降，斥力增加，此时破坏了力的平衡，泥团就会出现裂纹而破坏。如果加水量过多，水膜过厚，致使颗粒间的距离过大，导致颗粒间无吸引能力，泥料出现流动状态，此时塑性也被破坏^[9]。所以加水量必须要适量。

当开始在泥团上施加应力时，泥团仅仅发生微小变形。当外力撤除后，泥团能够恢复原状，这种变形称作弹性变形，此时泥团服从虎克定律。但当应力超过

一定值时,泥团发生明显变形,当外力撤除后并不恢复原状,这种变形称为塑性变形。当应力继续增加,泥团将出现裂纹^[39]。增加泥料的屈服值和最大应变值都可以达到改善粘土可塑性的目的。

3、微观形貌的观察

将原始胶泥粉末在扫描电子显微镜下观察其微观形貌,结果如图 2-3 所示。

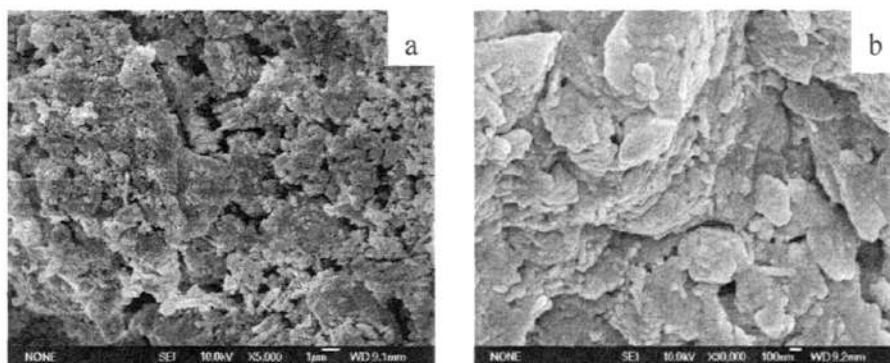


图 2-3 原始胶泥不同倍数放大的微观形貌 (a: 5000 倍; b: 30000 倍)

Fig .2-3 Micro-morphology of clay with different magnification(a:5000×, b:30000×)

可见粘土粒子的微观形貌是呈现层片状态的,而且粘土颗粒与颗粒之间还存在着一一定的孔隙,粘土中含有的水蒸汽通常就存在于这些孔隙中。在粘土的干燥过程中,这些孔隙就成为水分散发的通道,使得水分从粘土向大气中扩散,从而粘土得以干燥,而粘土本身层片状的微观结构使得水分的散发更加有利,水蒸气可以通过层片与层片之间的空隙移动并且蒸发,加快了干燥速度。另外,在烧结过程中,粘土本身含有的一些有机物,高分子物质等会以气体形式存在,这些空隙以及间隙的存在,也为这些气体的散发和流失提供了一个有利的通道,可以有效地缓解由于内部气体的存在而产生的坯体内应力,从而可以防止在干燥以及烧结过程中由于内应力过大而产生开裂现象。

2.4.2 干燥方法与工艺对胶泥干燥时间的影响

图 2-4 为相同的干燥时间下,不同的干燥方法所得到的胶泥的宏观形貌。

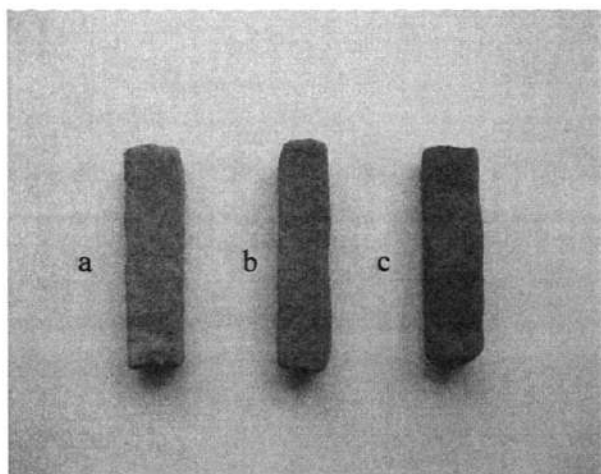


图 2-4 不同干燥方法下相同干燥时间胶泥宏观形貌

(a: 真空干燥; b: 高低温湿热干燥; c: 自然风干)

Fig. 2-4 The macro-photograph with different drying methods in the same period

(a: vacuum-drying, b: humidity-control-drying, c: air-drying)

图 2-4, 在相同的干燥时间下, 真空干燥所得胶泥表面呈现土白色, 颜色最接近完全干燥的泥土 (图 a), 高低温湿热干燥次之 (图 b)。而自然风干的条件下, 胶泥的外观依旧颜色发暗, 明显看出内部水分没有完全排除, 胶泥还处于半干状态 (图 c)。由此可以定性地判断, 干燥速度由快到慢的干燥方法依次为: 真空干燥、高低温湿热干燥以及自然风干。

将胶泥在三种不同干燥方法下进行干燥, 测量试样的质量随着干燥时间的延长而减小的情况, 得到的原始数据如下表 2-3-1, 2-3-2, 2-3-3 所示。

表 2-3-1 自然风干胶泥质量随时间的变化

Tab. 2-3-1 The variation of mass with different hours' air-drying

干燥方法	试样 编号	质量/g						
		0h	6h	12h	14h	16h	18h	19h
自然风干	1	45.2368	44.1404	39.6521	38.6812	37.0128	36.0248	36.0248
	2	45.1547	43.8569	40.2689	37.9936	36.5681	35.0421	35.0419
	3	44.9852	42.8064	40.8927	38.0117	36.4801	35.2186	35.2182
	4	45.0487	43.5890	41.9875	38.1189	36.0248	35.3819	35.3819
	5	44.8695	42.9631	40.8659	37.5974	35.1493	34.6924	34.6924

表 2-3-2 真空干燥胶泥质量随时间的变化

Tab. 2-3-2 The variation of mass with different hours' vacuum-drying								
干燥条件/ 温度/真空度	试样 编号	0h	4h	6h	6.5h	7h	7.5h	8h
50℃, 60%	1	46.8045	44.1424	39.6521	37.6852	37.0128	36.8425	36.8410
	2	43.5772	41.0469	37.4016	35.2684	34.9842	34.6598	34.6495
	3	44.1551	41.0544	36.8115	35.0115	34.4875	34.3256	34.3012
	4	45.5698	40.0778	36.2662	35.2486	34.9562	34.7598	34.6982
	5	44.9598	40.6160	35.9582	35.0008	34.8756	34.6924	34.6210
50℃, 80%	1	46.9846	44.0215	41.5648	38.5614	38.5610	38.5603	38.5603
	2	45.8452	43.0605	40.2512	37.2154	37.2151	37.2146	37.2145
	3	46.3584	44.1258	40.5146	37.5984	37.5982	37.5980	37.5980
	4	47.0125	45.3254	41.2687	38.2541	38.2514	38.2510	38.2498
	5	45.7658	43.0321	39.6577	36.1268	36.1259	36.1250	36.1250
60℃, 60%	1	46.3548	43.0124	40.5421	36.4148	36.4145	36.4142	36.4140
	2	46.8452	43.3654	40.6587	37.1005	37.1000	37.1000	37.1000
	3	45.3651	42.6845	39.0125	36.2156	36.2154	36.2152	36.2150
	4	45.5684	43.0384	40.0334	37.0151	37.0150	37.0145	37.0142
	5	45.8624	42.5641	39.0249	36.2415	36.2414	36.2413	36.2410
60℃, 80%	1	45.6845	39.2512	39.0254	39.0252	39.0251	39.0251	39.0250
	2	46.4215	39.4542	39.1542	39.1540	39.1540	39.1540	39.1540
	3	45.8541	38.0125	37.9685	37.9674	37.9670	37.9669	37.9668
	4	46.1024	38.6574	38.4268	38.4263	38.4261	38.4260	38.4260
	5	45.8564	38.9654	38.8211	38.8219	38.8215	38.8215	38.8214
70℃, 60%	1	出现裂纹						
	2	出现裂纹						
	3	出现裂纹						
	4	出现裂纹						
	5	不出现裂纹						
70℃, 80%	1	出现裂纹						
	2	出现裂纹						
	3	出现裂纹						
	4	出现裂纹						
	5	出现裂纹						

表 2-3-3 高低温湿热箱干燥胶泥质量随时间的变化

Tab. 2-3-3 The variation of mass with different hours' humidity-control-drying

干燥条件/ 试样		质量/g						
温度/湿度	编号	0h	4h	6h	6.5h	7h	7.5h	8h
50°C, 90%	1	45.7985	44.2154	39.8456	37.2184	37.0128	36.7542	36.7541
	2	44.2568	41.3548	37.5236	35.3654	34.6578	34.5248	34.5246
	3	44.6587	41.8476	36.8584	35.1258	34.5484	34.3658	34.3654
	4	45.2458	40.2154	36.3654	35.3654	34.9562	34.7325	34.7321
	5	44.8476	40.6584	35.9215	35.0105	34.8982	34.5948	34.5946
60°C, 90%	1	47.2036	45.2043	44.2503	43.9856	39.9753	39.9589	39.9542
	2	45.9862	43.0658	42.1102	41.9634	37.8965	37.8659	37.8652
	3	46.3598	44.3568	42.6542	42.0358	38.0256	38.0035	38.0000
	4	47.0358	45.6984	43.2687	42.8569	38.6542	38.6421	38.6402
	5	45.6852	43.2598	41.9852	41.6210	37.5984	37.5863	37.5863
70°C, 90%	1	46.2548	43.2658	40.6849	39.5685	39.4218	39.4201	39.4201
	2	46.9862	43.2968	40.8652	39.2584	39.0156	39.0124	39.0110
	3	45.2684	42.1548	39.2654	39.0025	38.9548	39.9264	39.9254
	4	45.6584	43.0354	40.1258	39.4620	39.2659	39.2458	39.2425
	5	45.9856	42.9856	39.2145	38.9542	38.7568	38.7214	38.7126
80°C, 90%	1	45.6984	41.8569	39.2658	38.6598	38.6542	38.6542	38.6540
	2	46.3289	42.5684	39.6846	39.0235	39.0154	39.0102	39.0100
	3	45.9845	42.2658	39.1549	38.2654	38.2635	38.2602	38.2600
	4	46.0215	42.6599	40.9845	39.4521	39.4458	39.4426	39.4421
	5	45.7215	41.0235	39.1259	38.4512	38.4501	38.4498	38.4492
90°C, 90%	1	出现裂纹						
	2	不出现裂纹						
	3	出现裂纹						
	4	出现裂纹						
	5	不出现裂纹						

由表 2-3-1 可知, 对于 10mm×10mm×60mm 的胶泥试样, 在自然风干的条件下, 随着时间的延长, 胶泥的原始质量逐渐减小。当胶泥的质量不再减小时, 则胶泥达到了完全干燥。由实验数据得知, 采用传统工艺自然风干的干燥方法, 标

准试样完全干燥需要的总的干燥时间约为 18h。

由表 2-3-2 可以发现,采用真空干燥,在干燥温度以及真空度不同的条件下,湿胶泥完全干燥所需要的时间也是不同的。对于 10mm×10mm×10mm 的试样,在干燥温度为 50℃,真空度为 60%时,需要的干燥时间约为 7.5h,真空度为 80%时,需要的干燥时间减小到 6.5~7h;在干燥温度为 60℃时,当真空度为 60%时,干燥需要时间 6.5h,而真空度提高到 80%时,完全干燥则只需要 6h。由此可以得知,随着真空度以及温度的提高,胶泥的干燥时间均逐渐减小,但是当干燥温度提高到 70℃后,干燥试样中出现裂纹的几率很大。故对于真空干燥方式而言,最佳的干燥工艺设定为:干燥温度 60℃,真空度 80%。

由表 2-3-3 可以发现,在干燥环境湿度保持 90%的条件下,随着干燥温度的提高,胶泥的干燥时间逐渐缩短。对于 10mm×10mm×10mm 的试样,当干燥温度为 50℃时,完全干燥所需要的干燥时间为 7.5h;干燥温度为 60℃和 70℃时,干燥时间缩短到 7h 至 7.5h 之间,而当干燥温度达到 80℃时,湿胶泥的完全干燥仅仅需要 6.5h 即可完成。虽然随着干燥温度的提高,所需要的干燥时间有所降低,但是干燥温度却不能太高。实验发现,当干燥温度提高到 90℃的情况下,5 个试样中有 3 个试样就会出现裂纹。由于干燥温度过高的情况下,干燥速度很快提高,水分蒸发速度加大,使得胶泥内部的热量和水分来不及散发,于是在胶泥内部形成很大的内应力,导致了裂纹的产生。故当使用高低温湿热干燥箱对胶泥进行干燥时,最佳的干燥温度为 80℃,环境湿度为 90%。

分析上述现象出现的原因为:

提高干燥环境的真空度,可以使得样品表面的水分能够在较低温度下达到饱和和蒸汽压,有利于样品微小毛细孔中的水分变成水蒸气快速扩散迁移排出而加快硬化干燥定型,真空度越高,水分越易蒸发,样品干燥的越快。同时,提高干燥温度,主要是为了提高样品的水分蒸汽分压,在含水量相同的情况下,温度越高,扩散效果越好,从而提高样品的干燥速度^[8]。

对于传统的加热干燥而言,由于湿胶泥内部含水量大湿度较大,而一般空气的湿度相对较低,从而胶泥和环境之间形成了很大的湿度差,再加之温度的升高,则水分蒸发的速度过快,水蒸汽来不及扩散出胶泥表面,会导致干燥裂纹的产生。而高低温湿热干燥箱即是通过控制胶泥所处环境的温度和湿度,在环境湿度和胶泥的湿度相匹配的情况下,通过升高温度以提高干燥速度改善干燥质量。

当然对于任何一种干燥方法,当干燥温度过高时,样品内部的水分蒸发速度太快,而致使大部分水蒸汽存在于胶泥内难以顺利排除体外,因此而产生的内应力会导致样品出现裂纹。故在干燥过程中应该合理的控制温度的提高。

2.4.3 干燥方法与工艺对胶泥收缩率的影响

试样的制备过程是采用模具制成统一尺寸 10mm×10mm×60mm。表 2-4-1, 2-4-2, 2-4-3 分别为试样在三种不同的干燥方法下干燥前后用游标卡尺测量的尺寸数据以及由此计算得到的试样的收缩率。

表 2-4-1 试样自然风干前后的尺寸数据以及收缩率

Tab. 2-4-1 Dimension and shrinkage of samples after air-drying

干燥条件	试样 编号	干燥前			干燥后		
		长/cm	宽/cm	高/cm	长/cm	宽/cm	高/cm
自然风干	1	6.037	1.100	1.124	5.256	0.914	0.985
	2	6.119	1.020	1.103	5.331	0.911	0.968
	3	6.095	1.109	1.090	5.360	0.926	0.958
	4	6.068	1.090	1.110	5.278	0.928	0.869
	5	6.098	1.112	1.280	5.390	0.919	1.005
	6	6.012	1.310	1.105	5.249	0.958	1.021
	7	6.325	1.101	1.047	5.312	1.002	0.996
	8	6.028	1.089	1.147	5.103	1.015	1.023
	9	6.108	1.107	1.186	5.012	1.025	1.008
	10	6.119	1.100	1.204	5.241	0.907	1.012

干燥条件	试样 编号	收缩率				平均收缩率
		长度方向	宽度方向	高度方向	体积收缩率	
自然风干	1	0.129369	0.169091	0.123665	0.366046	
	2	0.128779	0.106863	0.122393	0.317117	长度方向
	3	0.120591	0.165014	0.121101	0.354629	0.138848
	4	0.130191	0.148624	0.217117	0.420248	宽度方向
	5	0.116104	0.173561	0.214844	0.426454	0.143925
	6	0.126913	0.268702	0.076018	0.410050	高度方向
	7	0.160158	0.089918	0.048711	0.272906	0.134151
	8	0.153451	0.067952	0.108108	0.296275	体积收缩
	9	0.179437	0.074074	0.150084	0.354250	0.338230
	10	0.143487	0.175455	0.159468	0.406388	

表 2-4-2 试样真空干燥前后的尺寸数据以及收缩率

Tab. 2-4-2 Dimension and shrinkage of samples after vacuum-drying

干燥条件/ 温度/真空度	试样 编号	干燥前			干燥后		
		长/cm	宽/cm	高/cm	长/cm	宽/cm	高/cm
60℃, 80%	1	6.600	1.138	1.246	6.100	1.000	1.200
	2	6.328	1.120	1.138	5.768	1.032	1.080
	3	6.200	1.180	1.162	5.668	1.100	1.000
	4	6.400	1.040	1.020	5.932	0.950	0.930
	5	6.450	1.244	1.254	5.884	1.100	1.230
	6	6.600	1.198	1.256	6.000	1.154	1.230
	7	6.600	1.134	1.158	6.040	1.000	1.120
	8	6.400	1.074	1.192	5.824	1.020	1.118
	9	6.732	1.052	1.178	6.090	1.030	1.116
	10	6.638	1.106	1.118	6.060	1.044	1.102

干燥条件/ 温度/真空度	试样 编号	收缩率				
		长度方向	宽度方向	高度方向	体积收缩率	平均收缩率
60℃, 80%	1	0.075758	0.121265	0.036918	0.21782	长度方向 0.085913
	2	0.088496	0.078571	0.050967	0.20292	
	3	0.085806	0.067797	0.139415	0.266597	宽度方向 0.094769
	4	0.073125	0.086538	0.088235	0.228041	
	5	0.087752	0.115756	0.019139	0.208788	高度方向 0.041978
	6	0.090909	0.036728	0.020701	0.142426	
	7	0.084848	0.118166	0.032815	0.219470	体积收缩 0.191151
	8	0.090000	0.050279	0.062081	0.189407	
	9	0.095365	0.020913	0.052632	0.160900	
	10	0.087074	0.056058	0.014311	0.150584	

表 2-4-3 试样高低温湿热干燥前后的尺寸数据以及收缩率

Tab. 2-4-3 Dimension and shrinkage of samples after humidity-control-drying

干燥条件/ 温度/湿度	试样 编号	干燥前			干燥后		
		长/cm	宽/cm	高/cm	长/cm	宽/cm	高/cm
80℃, 90%	1	6.840	0.968	1.130	6.230	0.874	1.092
	2	6.936	1.118	1.148	6.340	1.062	1.130
	3	6.900	0.972	1.230	6.290	0.856	1.168
	4	6.770	1.070	1.086	6.200	0.930	1.018
	5	6.820	1.020	1.200	6.216	0.800	1.168
	6	6.840	1.028	1.152	6.236	0.910	1.044
	7	6.790	1.100	1.190	6.236	0.814	1.040
	8	6.920	1.020	1.210	6.266	0.918	1.100
	9	6.772	1.120	1.158	6.206	1.040	1.100
	10	6.800	0.900	1.174	6.240	0.832	1.100

干燥条件/ 温度/湿度	试样 编号	收缩率				
		长度方向	宽度方向	高度方向	体积收缩率	平均收缩率
80℃, 90%	1	0.089181	0.097107	0.033628	0.217820	长度方向
	2	0.085928	0.050089	0.015679	0.202920	
	3	0.088406	0.119342	0.050407	0.266597	宽度方向
	4	0.084195	0.130841	0.062615	0.228041	
	5	0.088563	0.215686	0.026667	0.208788	高度方向
	6	0.088304	0.114786	0.093750	0.142426	
	7	0.081591	0.260000	0.126050	0.219470	体积收缩
	8	0.094509	0.100000	0.090909	0.189407	
	9	0.083579	0.071429	0.050086	0.160900	0.230102
	10	0.082353	0.075556	0.063032	0.150584	

在不同的干燥条件下,胶泥的收缩率是不同的,这种收缩率的差异体现在了长度,宽度,高度以及总体积四个方面。如下图 2-5 所示。

由图 2-5 可以发现,无论是长度,宽度,高度方向还是总体积的收缩率,传统的自然风干所得到的胶泥的收缩率是最大的,而通过特殊的干燥方法都会在一定程度上减小收缩率。其中干燥方法为真空干燥的情况下所得到的胶泥的收缩率是最小的。

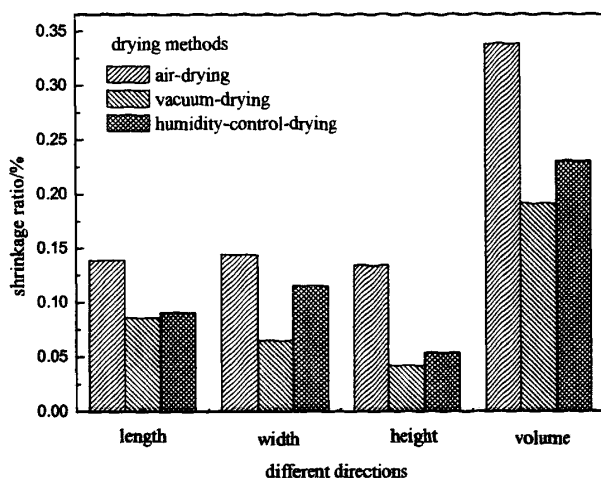


图 2-5 不同干燥条件下各个方向的收缩率

Fig. 2-5 The shrinkage of different directions under different drying conditions

对于不同方面的收缩率相比较，长度、宽度、高度方向的收缩率相近，而体积收缩率相对较大，这个原因是显而易见的。因为三个方向的单向收缩都会在一定程度上造成体积的收缩，通过共同作用，体积收缩率会相应增大。

分析上述现象出现的原因有：

在潮湿的粘土试样里，充满着气孔及其中的水分，在坯体干燥过程中，发生水的蒸发和毛细管内部水表面张力的增大，首先排除的是与物料结合较弱的水，即渗透水和粗毛细管水，接着是孔隙水和细毛细管水，然后才是与物料结合力较强的多分子吸附水和单分子吸附水。当坯体排除这部分水分时，粘土颗粒相互靠拢，结果导致制品压缩，其收缩的体积的大小约等于失去的自由水的体积。制品尺寸的减小过程一直延续到其颗粒之间相互直接接触、发生摩擦为止。当粘土颗粒之间的摩擦力大于毛细管中的表面张力时，制品就不再缩小了，收缩终了后，继续排除水分，仅仅增加制品的气孔率。干燥中的坯体收缩是不可避免的，并直接影响干燥质量。

另外，由于样品在成型过程中，粘土质点在互相垂直的方向上，生坯的空气收缩是不均匀的，由于制品厚薄不均以及样品各个部位的干燥速度不同，也会引起不均匀收缩。在干燥期间的不均匀收缩所产生的应力是样品产生干燥裂纹和翘曲的主要原因，其中坯体中湿度梯度的过大差异则是产生这种应力的根源，而干燥制度不合理、混料、水分和成型压力不匀更是造成湿度梯度较大的直接原因。

所以在干燥过程中,应该采取合理的干燥制度。由于干燥总是由坯体外层向内逐步进行,收缩也总是外快而内慢,造成内部被外部压紧,外部受内部挤胀,而泥料的弹性伸张率只有 1~2%,一旦这种压紧和挤胀超过泥料的弹性伸张率,必将胀破坏体表层,产生干燥裂纹。尤其在干燥的初期阶段,样品表层的自由水迅速蒸发,内层的自由水却依次向表层移动形成内湿外干的湿度梯度,由于这时样品本身的含水量较高,其与周围环境的湿度差较大,脱水速度和干燥收缩也较快,是最容易产生干燥裂纹的危险期。进入干燥的中期阶段后,表层的自由水已基本脱去,砖坯深部的水必须先扩散到表层以后才能蒸发脱去,砖坯的干燥和收缩速度明显减慢,等自由水已基本排完,干燥收缩也基本结束。这时,紧裹在颗粒表面的吸附水才开始蒸发。由于吸附水要在挣脱了颗粒约束获得自由以后才能从缝隙中挤到样品表面蒸发脱去,这比自由水困难多了。因此,在同一干燥条件下脱水速度大幅度下降。但因已停止干燥收缩,产生干燥裂纹的危险已不存在,可以采取提高温度、降低相对湿度的办法来加速干燥^[40]。

2.4.4 干燥方法与工艺对胶泥力学性能的影响

在干燥时间最短的干燥工艺条件下,采用真空干燥(温度 60℃,真空度 80%)、高低温湿热干燥(湿度 90%,温度 80℃)对胶泥进行干燥,之后同传统自然风干得到的干燥胶泥的抗折强度数值相比较,列于表 2-5。

表 2-5 不同干燥方法下胶泥的抗折强度

Tab.2-5 Breaking strength of clay with different drying methods

强度 MPa 干燥方法	1#	2#	3#	4#	5#	平均 强度
自然风干	1.654	1.528	1.784	1.496	1.658	1.6240
真空干燥	2.046	2.136	1.986	2.068	1.988	2.0448
湿热箱干燥	1.865	1.986	1.889	1.905	1.893	1.9076

由上表可以得出,在最优的工艺条件下,采用真空干燥,胶泥的抗折强度要高于高低温湿热箱干燥后的胶泥。其中高低温湿热干燥得到的胶泥的抗折强度平均为 1.9076MPa,而真空干燥条件下此值可以达到 2.0448MPa。相比较空气中自然风干的抗折强度 1.6240MPa 均有所提高。

胶泥的微观形貌和组织分布决定了宏观力学性能的优劣,故上述现象的出现可以由扫描电子显微镜在不同干燥方法下干燥所得的胶泥内部的微观组织形貌特征来解释说明。

2.4.5 干燥方法与工艺对胶泥微观形貌的影响

材料的性能主要决定于化学成分、相组成、宏观结构及显微结构,其中相组成和显微结构特征,在化学成分确定以后起关键作用。由于显微结构是生产工程和工艺条件的直接记录,每个生产环节的变化在显微结构上均有反映,而样品的显微结构特征,又直接影响甚至决定着样品的性能。改变生产工艺条件将获得不同的显微结构。图 2-6 是不同干燥方法下得到的胶泥的微观形貌。

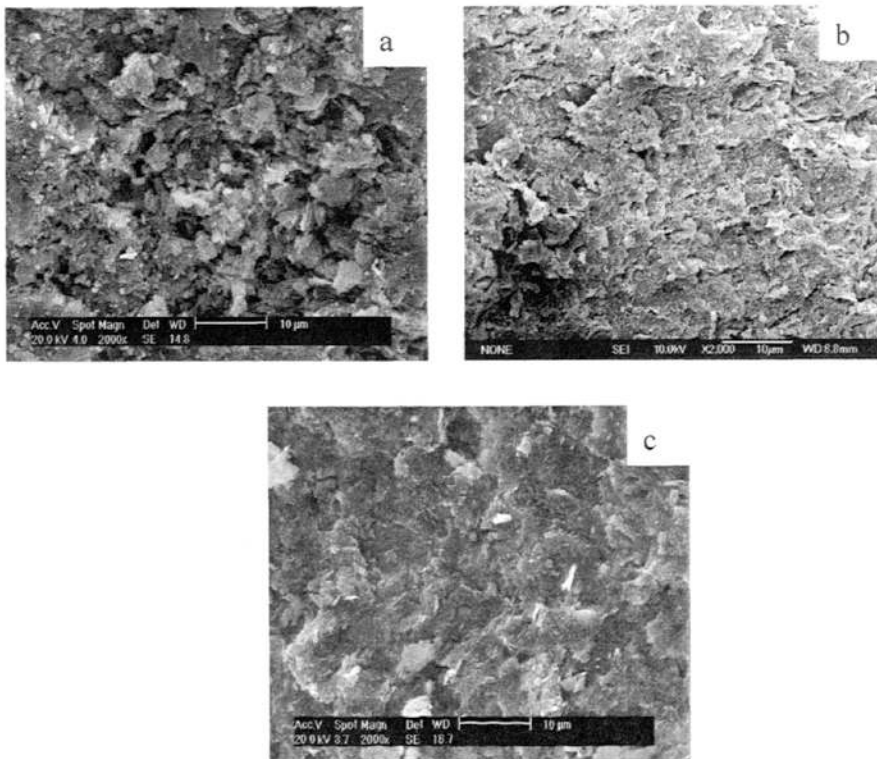


图 2-6 不同干燥方法下胶泥的微观形貌 (a: 自然风干; b: 真空干燥; c: 高低温湿热干燥)

Fig. 2-6 The micro-morphology of clay with different drying methods

(a: air-drying, b: vacuum-drying, c: humidity-control-drying)

由图 2-6 可以发现,在相同放大倍数下,真空干燥后胶泥颗粒之间的孔隙致密而狭小,胶泥依旧呈现层片状,但层片间排列紧密(图 b);传统的自然风干

得到的胶泥颗粒分布不均匀,颗粒间孔隙较为粗大(图 a); 高低温湿热箱干燥得到的胶泥虽然内部孔隙较少,但是胶泥表面凸凹不平现象严重(图 c)。分析其原因为真空干燥条件下,胶泥内部水分很快散发,减少了在坯体内部的停留,故显微组织较为致密,而高低温湿热箱干燥温度要高于真空干燥以及自然风干,所以胶泥由于受热表面会产生凸凹不平现象。

2.4.6 干燥方法与工艺对胶泥孔径与比表面积的影响

图 2-7 为原始胶泥在三种不同干燥方法下得到的有关胶泥内部孔隙的数据。其中图 2-7-1 为胶泥的比表面积数据,由图可以发现,经过真空干燥以及高低温湿热箱干燥之后的胶泥的比表面积均大于胶泥在空气中自然风干以后的比表面积,而且前两者较自然风干后比表面积增加约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。胶泥内部孔隙的比表面积越大,可以初步断定胶泥内部的孔隙越细小,这一点可以在胶泥内部孔隙直径数据中得到确认。同时,利用 SEM 观察胶泥内部的微观结构时,这一点也可以得到证实。由图中数据还可以发现,真空干燥和高低温湿热箱干燥两种干燥方法相比较,经过真空干燥后的胶泥的比表面积要略大于后者,进一步解释了不同干燥方法下胶泥力学性能中,真空干燥占有一定优势的内在原因。

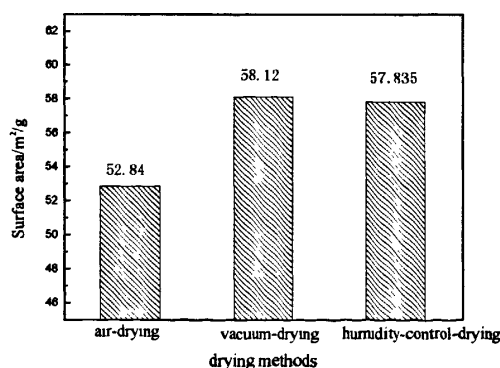


图 2-7-1 不同干燥方法下胶泥的比表面积

Fig.2-7-1 Surface area of the clay with different drying methods

图 2-7-2 及图 2-7-3 分别为胶泥内部孔隙的总孔体积以及孔直径的数据。同样可以发现,不同的干燥方法所得到的胶泥内部的孔隙分布是有所不同的。其中总孔体积和平均孔隙直径存在着一定的对应关系:平均孔的直径越大,相应的总孔体积也有所增大。由数据可得出,采用真空干燥和高低温湿热干燥相比较自然风干而言,均可以使得干燥之后的胶泥内部的孔隙直径减小,相应的总孔体积也

有所减小。同样，在真空干燥的条件下，胶泥内部的孔直径和总孔体积仍然是最小的，进一步证实了真空干燥后的胶泥内部孔隙结构是最佳的，最终导致了其力学性能的优良。

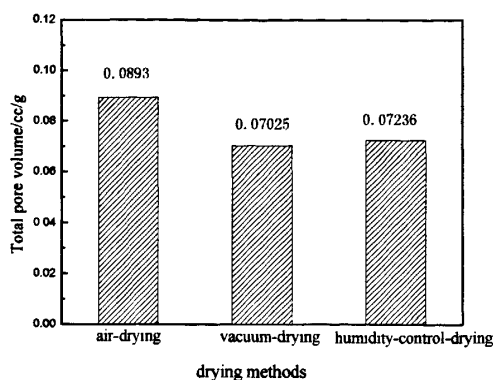


图 2-7-2 不同干燥方法下胶泥的总孔体积

Fig.2-7-2 Total pore volume of the clay with different drying methods

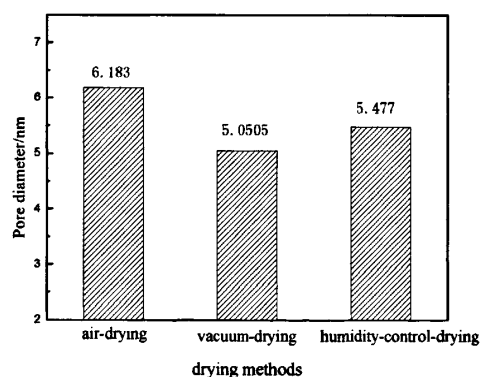


图 2-7-3 不同干燥方法下胶泥的孔直径

Fig.2-7-3 Pore diameter of the clay with different drying methods

分析上述现象出现的原因为：真空干燥时，干燥箱中的真空度为 80%，与胶泥内部的气压构成了很大的压力差，这个压力差使得胶泥内部的水分可以很好地沿着内部毛细管向外散发。水分的顺利散发而非长久地停留在胶泥内部导致内部孔隙相对细小并且均匀。采用自然风干或者高低温湿热箱干燥时，当水分的蒸发速度较慢时，胶泥内部存在的孔隙中便会残存很多气体，这些残存的气体在基体

中的溶解能力将会影响孔隙消失的速率并阻碍孔隙的收缩,使得孔隙尺寸相对较大。

2.4.7 干燥方法与工艺对胶泥物相组成的影响

将三种干燥方法下完全干燥之后的样品研成粉末,进行 XRD 测试 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线), 对其物相组成进行分析。测试结果如图 2-8 所示。

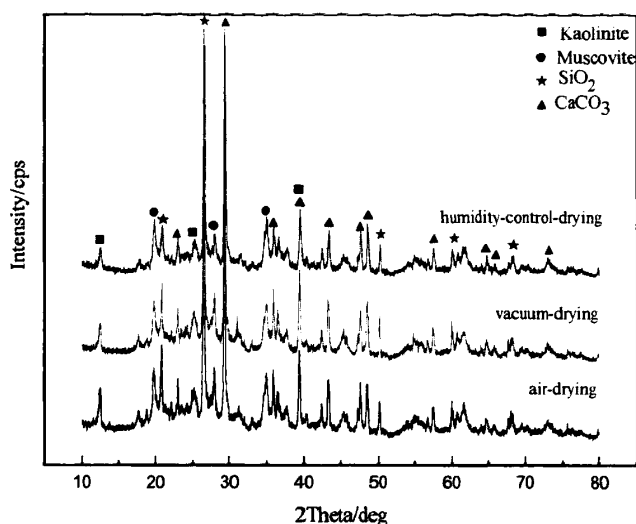


图 2-8 不同干燥方法下胶泥的 XRD 图谱

Fig.2-8 XRD patterns of the clay with different drying methods

由图可以发现,三种不同的干燥方法得到的胶泥粉末的物相组成基本一致,其主要成分均为高岭石 (Kaolinite)、白云母 (Muscovite)、石英 (SiO_2) 以及 $CaCO_3$ 。原因解释如下:胶泥在空气中自然风干所能达到的温度即为空气中的温度最高达到 $40^{\circ}C$;真空干燥中采用的干燥温度最高为 $60^{\circ}C$;高低温湿热干燥箱采用的干燥温度最高为 $80^{\circ}C$ 。在这些温度范围内,原始胶泥粉末所含有的这些物相均没有达到能够分解或者发生化学反应的温度,故在胶泥的干燥过程中,发生的仅仅是胶泥内部各种吸附水的流失,其他组成物相并没有发生改变。由此,可以认为真空干燥并没有改变原始胶泥的物相组成,故在“泥人张”部分作品的创作过程中,干燥和创作共进的做法在新的生产工艺下依然可取,并不会对人体产生有害影响。

2.5 本章小结

1. 对比三种干燥方法（自然风干、真空干燥、高低温湿热干燥）的不同干燥工艺下胶泥完全干燥所需要的时间，进而选取在各个干燥方法下最佳的干燥工艺。实验表明，对于 10mm×10mm×60mm 的试样，自然风干所需的干燥时间约为 18h。真空干燥条件下，最佳的干燥工艺为：温度 60℃，真空度 80%，此时干燥时间为 6h。高低温湿热箱干燥条件下，最佳的干燥工艺为：温度 80℃，湿度 90%，此时干燥时间为 6.5h。
2. 对比最佳工艺下三种不同干燥方法所得胶泥的收缩率，结果表明，真空干燥所得胶泥单向收缩率以及体积收缩率均最小。其中长度收缩率为 8.5913%，宽度收缩率为 9.4769%，高度收缩率为 4.1978%，体积收缩率为 19.1151%。
3. 对比最佳工艺下三种不同干燥方法所得胶泥的抗折强度，结果表明，真空干燥所得胶泥的抗折强度为 2.0448MPa，低温湿热干燥得到的胶泥抗折强度为 1.9076MPa，二者均高于自然风干得到的强度 1.6240MPa。
4. 对比最佳工艺下三种不同干燥方法所得胶泥的内部孔结构，结果表明，真空干燥得到的胶泥内部的孔直径和总孔体积最小，其次为高低温湿热干燥和自然风干，而胶泥的比表面积在经过真空干燥之后达到最大，其次为高低温湿热干燥和自然风干。观察三种干燥方法得到的胶泥的微观形貌，其中真空干燥得到的胶泥内部颗粒分布紧密，孔隙细小均匀，其次为高低温湿热干燥和自然风干。
5. 对经过真空干燥以及高低温湿热箱干燥的胶泥物相进行分析，并且与传统的自然风干进行对比，发现三者得到的胶泥的物相组成基本一致，干燥方法的改变并不会改变胶泥的物相组成。故在作品的创作过程中，干燥和创作共进的做法在新的生产工艺下依然可取，并不会对人体产生有害影响。
6. 经过对三种不同的干燥方法得到胶泥的各个方面性能的对比，最终得出最佳的干燥方法为：真空干燥，最佳的干燥工艺为：干燥温度 60℃，真空度 80%。

第三章 微波烧结工艺对胶泥性能的影响

3.1 引言

经过彻底干燥之后的胶泥虽然已经具有了一定的强度和稳定性,但是胶泥的干燥仅仅是将胶泥内部的各种形式的水分得以排除,而胶泥颗粒之间的结合尚属于物理结合,故其强度和稳定性也受到了限制,在干燥完毕后样品的存放过程中,随着时间的推移,样品风化程度加剧,则可能导致样品的进一步吸湿以及变形断裂。为了使“泥人张”作品得以长时期的完整保存,经过彻底干燥后的样品必须另外增加一道工序,即样品的烧结过程。

微波烧结是利用微波加热来对材料进行烧结。它是快速制备高质量的新材料和制备具有新的性能的传统材料的重要技术手段,它利用微波电磁场中材料的介质损耗使材料体加热至烧结温度而实现烧结和致密化。微波加热时,水分子吸收微波能量,使得物质升温,由于外部水分的蒸发,外部温度会略低于内部温度,热量由内向外传递,水分的转移同样由内向外,传质与传热是同向的,极大地提高了加热速率,避免了普通加热过程中由于物料外部首先干燥形成的硬壳而阻止了内部水分向外散发^[41]。

微波烧结具有烧结温度低、烧结时间短、能源利用率和加热效率高、烧结产品性能好、烧结方法安全卫生无污染等优点^[42]。

3.2 试验材料及设备

3.2.1 试验材料

将湿胶泥制备成大小为:10mm×10mm×60mm 的长方体试样后,利用最优的真空干燥工艺进行完全干燥,彻底干燥之后的试样可以用以烧结。

3.2.2 试验设备及器具

下表 3-1 为在本章试验部分所用到的仪器明细表。

表 3-1 试验主要设备及器具

Tab.3-1 Equipments used in the experiment

设备名称	型号	主要参数	产地
工业微波炉	DH48S	功率 1kW 至 5kW	广东维嘉微波能应用设备有限公司
万能材料试验机	M350-20KN.cx	静载最大量程: 200KN, 配有 2500, 1000N 传感器	英国 Testometric 公司
环境扫描 电子显微镜	XL30ESEM	配有 ISIS300 型 射线能谱仪	荷兰 Philips 公司
比表面及孔隙度分析 仪	NOVA-2000	孔隙度: 3.5-2000 比表面积 $\geq 0.01\text{m}^2/\text{g}$	美国康塔公司

试样的微波烧结在 1kW、2.45GHz, 多模腔微波烧结炉中进行, 采用刚玉坩埚作为样品的烧结容器, 玻璃棉保温材料包套作为保温层, 装置见图 3-1。

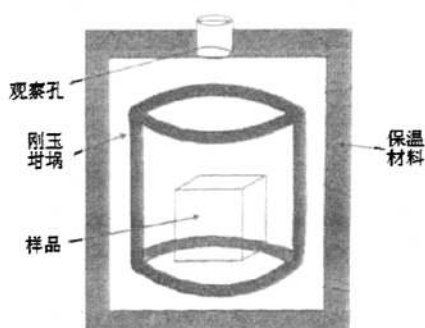


图 3-1 微波烧结装置

Fig.3-1 Equipment used in microwave-sintering

3.3 研究方法

3.3.1 胶泥宏观形貌的观察

“泥人张”彩陶属于艺术文化作品, 它的外观形貌对于作品的销售以及流传是相当重要的, 并且烧结之后作品的外观可以反映烧结阶段进行的程度, 故有必

要用数码相机对烧结后样品的宏观形貌进行拍摄。

3.3.2 胶泥力学性能的测量

利用三点弯曲法对烧结后试样的抗折强度进行测定。测量之前将试样表面用砂纸打磨光滑，除去毛刺和明显凹凸颗粒，用游标卡尺测量其尺寸后，由万能材料试验机完成测定。每组试件 5 个，结果取平均值。

3.3.3 胶泥微观形貌的观察

用环境扫描电子显微镜观察不同烧结工艺条件下胶泥样品内部的微观形貌。

3.3.4 胶泥孔径与比表面积的测量

通过比表面及孔隙度分析仪，采用氮吸附法，对不同烧结工艺条件下的烧结样品进行孔隙度以及比表面积等的测试分析，研究不同的烧结工艺对胶泥内部孔结构的影响。

3.3.5 胶泥成分组成的分析

将经过微波烧结之后的胶泥试样在配有 Oxford ISIS4.0 型 EDX 的 XL30ESEM 环境扫描电子显微镜下进行面扫描，测定胶泥的元素组成。

3.4 试验结果与分析

3.4.1 烧结功率对胶泥性能的影响

采用工业微波炉对完全干燥之后的胶泥进行烧结，烧结功率可以近似认为微波炉的输出功率。本实验所用的微波炉输出功率为 1kW，2kW，3kW，4kW，5kW 分别可调。

经过反复试验，发现当烧结工艺不当时，样品会发生爆裂现象，而且发生爆裂的时间均在烧结开始后的 15min 之内。如果在烧结起始的 15min 之内，样品不发生爆裂而保持完好，则烧结的整个过程可以完好的继续下去。

对该现象的分析如下：

砖坯是脆性材料，抗拉强度很低。在低温阶段加热砖坯时，如果砖坯内外存在过大的温差，会导致热膨胀率不一致从而产生热应力。当热应力达到砖坯抗拉强度极限时则生成裂纹。砖坯从内部裂，这是由于内部温度场与近表面场的温差

最大,因而热应力也最大,达到了砖坯的抗拉强度极限。在高温阶段,砖坯是处于温差小、升温慢(保温时升温速率为零)的条件,故因热膨胀不一致而引起的热应力是很小的。砖高温时的膨胀,主要是由于晶体变型引起的,这是一个缓慢过程,其产生的应力,由于砖坯中液相的生成而趋小。

从上述现象的指导意义出发,分别将完全干燥之后的样品分组在不同的烧结功率之下进行烧结,每组 5 个试样,起始设定烧结时间均为 15min,初步观察烧结结果。结果如下表 3-2 所示:

表 3-2 不同功率下样品烧结情况

Tab.3-2 The status after sintering under different powers

样 品 编 号 烧结功率	1#	2#	3#	4#	5#
1 kW	不裂	不裂	不裂	不裂	不裂
2 kW	不裂	裂	不裂	不裂	裂
3 kW	裂	不裂	裂	裂	裂
4 kW	裂	裂	裂	裂	裂
5 kW	裂	裂	裂	裂	裂

由表 3-2 可以发现,在烧结时间一定的情况下,随着烧结功率的增大,烧结之后样品的爆裂率呈现增大的趋势。当烧结功率为 2kW 时,爆裂率为 2/5,当烧结功率为 3kW 时,爆裂率为 4/5,当烧结功率增大为 4kW 及 5kW 时,试样爆裂率达到 100%。只有当烧结功率维持在 1kW 时,烧结试样完全不发生爆裂。综上,本实验的烧结功率制定为 1kW。

分析出现以上爆裂现象的原因为:

胶泥在受热烧结过程中,坯体表面崩裂下圆锥形状的块体,即所谓的爆裂现象,很大一部分原因是由生成气体和蒸汽的反应导致。爆裂效应的大小取决于焙烧空间中存在的气体和气态燃烧产物。随着焙烧过程的进行,坯体内部发生爆裂的化学和物理过程,爆裂锥体从砖体表面层上脱落,随着一些外界的影响,例如震动、潮湿或者冻结等作用而会加速完成。

当烧结温度达到 575℃ 左右时,石英体积会发生突然膨胀。砖瓦原料中最常的数量也最大的杂质就是石英。它常以极细的砂直至相当粗的砂的形式分散在粘

土中。通常石英矿物在常温下为 β -型石英，在加热阶段，约 575°C ， β -型石英突然相变为 α -型石英，同时石英晶体体积急剧增大^[43]。

另外，坯体中的石灰石，在略低于 900°C 的高温下就会发生分解，放出二氧化碳而形成活性很高的氧化钙， $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$ 。当砖受到潮湿空气作用时，氧化钙在砖内消解，体积膨胀几倍，其压力足以使得砖碎裂，这种现象通常称之为石灰爆裂^[44]。

样品在烧结过程中，当烧结功率达到一定值时，干燥坯体一下子吸收了大量的能量，使得内部能量剧增，导致整个坯体温度急剧升高，坯体内部反应顿时剧烈，石灰石等的分解相继发生，在极短的时间内，坯体内部产生大量的爆裂气体，无法及时排除，最终导致整体爆裂，样品报废。

3.4.2 烧结时间对胶泥性能的影响

试验证明，在微波炉烧结功率一定的情况下，改变胶泥样品在微波炉中的烧结时间，将会对胶泥的性能产生一定的影响。对试验所得到的数据进行分析，得到烧结时间与胶泥性能之间的关系，用以合理地制定胶泥的烧结工艺。

3.4.2.1 烧结时间对胶泥宏观形貌的影响

图 3-2 为微波烧结不同时间所得到的烧结体的宏观形貌。

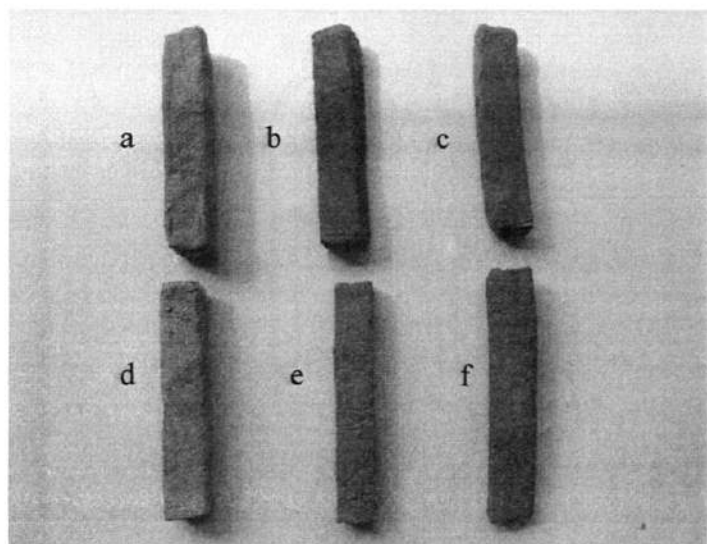


图 3-2 不同烧结时间胶泥外观形貌

Fig.3-2 The macro-photograph with different sintering hours

(a: 0h, b: 1h, c: 1.5h, d: 2h, e: 2.5h, f: 3h)

经过对比发现, 未经过烧结的胶泥呈现很自然的干燥泥土的灰白色(图 a), 经过微波烧结之后, 随着烧结时间的延长, 胶泥的外观将发生一定规律的变化。当烧结时间为 1h 以及 1.5h 时, 胶泥由灰白色逐渐变为黑色(图 b, 图 c), 这是由于烧结时间较短, 胶泥处于欠烧阶段。当烧结时间达到 2h 后, 胶泥的颜色逐渐变红, 成为理想的砖红色(图 d), 表明胶泥已经烧成。进一步延长烧结时间, 胶泥的外观由砖红逐渐变暗(图 e)。当烧结时间延长至 3h 时, 胶泥的红色基本消失, 又逐步转变成为黑色, 这时胶泥处于过烧阶段(图 f)。

由于胶泥的矿物中均含有大量的 C 元素, 在烧结过程中, 空气中的 CO_2 也有可能被还原成为 CO 或者 C。在烧结初期, 原始矿物的分解和化学反应生成的 C 以及来自 CO_2 中的 C 会沉积在烧结体的表面, 胶泥逐渐变为黑色; 随着烧结时间的延长, 胶泥内部的矿物发生复杂的相变加之液相烧结逐渐开始并强化, 原始胶泥中含有的 Fe 元素会参加烧结过程中发生的各种理化反应, 当 Fe 元素以生成的 Fe_2O_3 的形式存在时, 样品表面便呈现出砖红色; 但是随着烧结时间的过分延长, 生成的 Fe_2O_3 有可能被还原成低价铁的氧化物, 如 Fe_3O_4 , FeO 等, 则样品的表层又逐渐向灰黑色转变。烧结体最终表层的呈色深浅与其内部的 Fe 元素的含量, 烧成温度及时间, 烧结气氛等有关^[45]。

3.4.2.2 烧结时间对胶泥力学性能的影响

在烧结功率相同(1kW)的条件下, 烧结时间对胶泥烧成之后抗折强度的影响如图 3-3 所示。

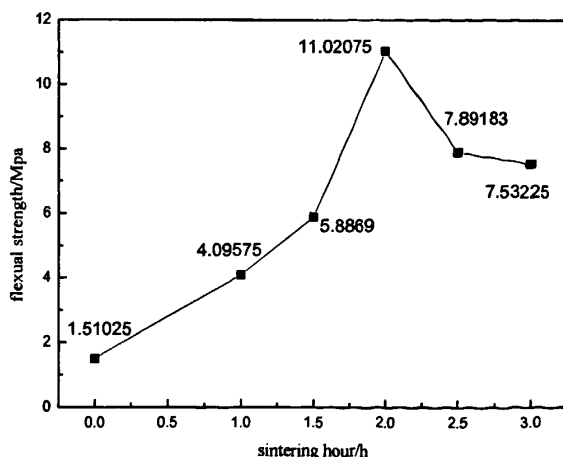


图 3-3 不同烧结时间下胶泥的抗折强度

Fig.3-3 Breaking strength of clay with different sintering hours

由图 3-3 发现, 原始胶泥样品在经过一定条件的微波烧结工序之后, 其抗折强度相比较彻底干燥而未经烧结, 有了很大的提高。说明微波烧结可以有效地提高胶泥样品的力学性能。在烧结功率一定的情况下, 在烧结前期, 随着烧结时间的延长, 烧结后胶泥样品的抗折强度不断增加, 然而当达到一定的烧结时间之后, 其强度又呈现下降趋势。

对于尺寸为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 60\text{mm}$ 的长方体试样, 在 1kW 的烧结功率下, 烧结时间为 2h 时, 样品的抗折强度达到最高为 11.02075MPa 。烧结时间小于 2h 时, 抗折强度随着烧结时间的延长而增加, 当烧结时间超过 2h 后, 则抗折强度进一步降低。

分析该现象出现的原因如下^[46]:

在砖瓦的制备领域, 通常把焙烧到一定温度以后发生的, 最终形成产品典型性能的所有的变化过程, 概括为烧成阶段。在烧成阶段, 除了在低温下就已经开始的固相反应继续进行外, 还发生颗粒的熔融、烧结以及新结晶相的生成等高温变化过程。与此同时, 产品的颜色生成, 强度增加。烧结是烧成阶段的重要过程, 所谓烧结就是紧邻的固体颗粒通过组分粒子的换位和在晶格中的重排形成颗粒间固体键合的过程。颗粒的熔融形成液相, 液相的存在强化了烧结。

由于制备砖瓦的粘土内含有多种混合物和杂质, 因此产生液相的温度通常并不是粘土矿物本身的熔点, 而是一定混合物(助熔剂)同某些矿物的低共熔点。仅在强烈烧结的情况下, 粘土矿物组份才能有较大比例参加熔融过程。随着温度的升高, 坯体内产生越来越多的液相量, 固体颗粒的外表裹上了一层液体, 这些高温熔体通常冷却后并不结晶而是形成玻璃, 结晶的固体颗粒被玻璃相牢固地粘结在一起, 产生的高强度由此而获得^[47]。

在烧成阶段, 强度的增长也伴随着新的结晶相的生成。除了高温液相的发展, 新生的结晶相的产生以外, 坯体中微孔体积的减少是决定产品强度性能的又一重要因素。随着温度的升高, 熔融的液相流入颗粒的缝隙中, 熔融物充塞了孔隙, 气孔率降低。同时由于毛细管中熔液表面张力的作用, 使得颗粒彼此靠近, 坯体体积收缩, 最终得到致密而强硬的砖。

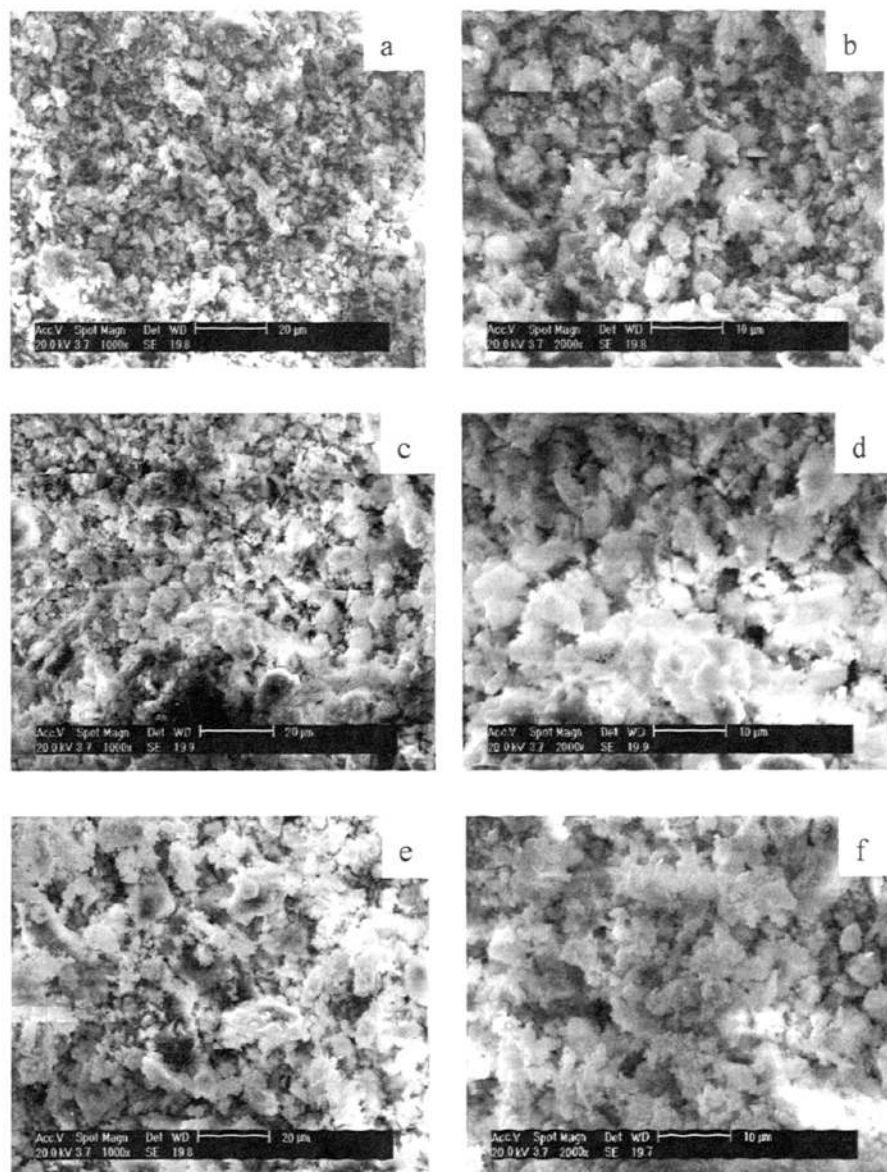
但是烧结过程还需要控制一定的烧结时间。烧结温度过高时, 晶体的再结晶过程发生, 使得烧结体的硬度发生急剧降低, 随着烧结时间的进一步延长, 晶粒会发生显著长大, 某些颗粒以及生成的物相还可能会全部熔融, 由晶体状态全部转变为玻璃态, 最后导致坯体发生软化变形乃至过烧膨胀, 故使得烧结体的强度有所降低。

另外, 烧结体的强度增加还反映在孔隙体积和孔隙总量的减少, 以及孔隙形状的圆化, 尺寸的细化等方面, 这就使得引起应力集中的缺口效应减弱, 从而使

得烧结体的强度进一步提高。

3.4.2.3 烧结时间对胶泥微观形貌的影响

不同烧结时间下得到的胶泥微观形貌图像如图 3-4 所示。



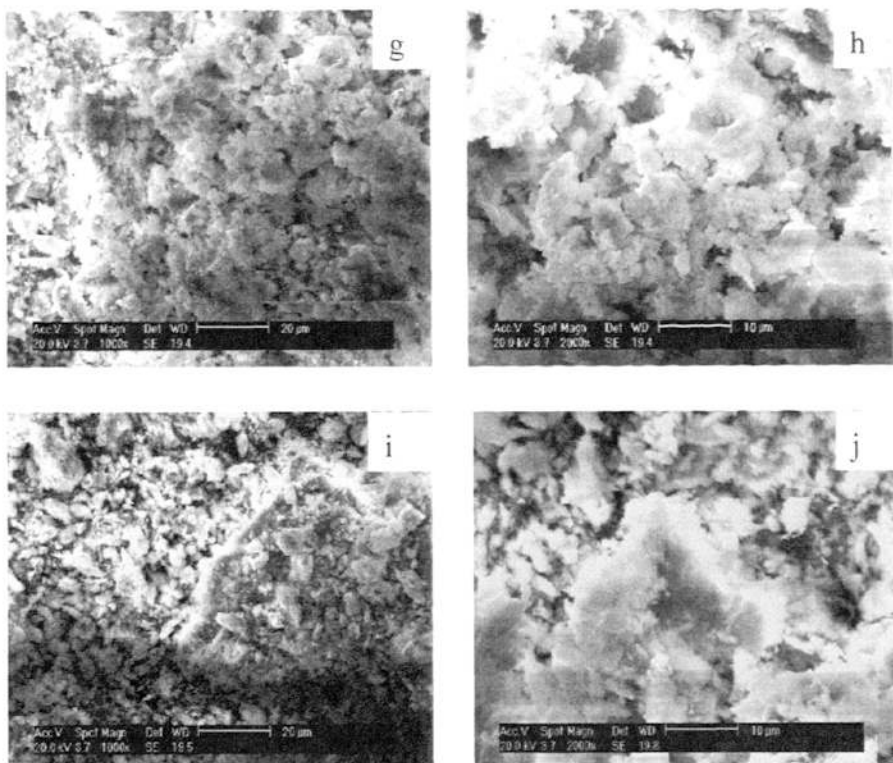


图 3-4 不同烧结时间下胶泥的微观形貌

Fig.3-4 The micro-morphology of clay with different sintering hours

(a, b: 1h, c, d: 1.5h, e, f: 2h, g, h: 2.5h, i, j: 3h)

从图 3-4 看出, 经过微波烧结之后的胶泥在扫描图片中呈现为白色的类似雪花状以及棉絮状物质。对比不同烧结时间下所得胶泥的微观形貌可以发现, 随着烧结时间的延长, 胶泥内部颗粒有相互联结的现象, 雪花状逐渐清晰, 而棉絮状也更加凸显。烧结时间为 1h 时, 原始颗粒形貌没有显著改变, 还可以看到明显的颗粒状晶粒 (图 a, b); 烧结时间增加到 1.5h 时, 相邻颗粒之间逐渐联结, 颗粒之间间隙逐渐减小 (图 c, d); 当烧结时间为 2h 时, 可以发现坯体中的气孔已经基本上趋于球形, 且成为孤立的封闭气孔, 胶泥颗粒相互粘结, 胶泥的表面几乎全部被新生的雪花状和棉絮状的颗粒所覆盖, 并且颗粒的分布也相当均匀, 颗粒之间的孔隙已经明显减少 (图 e, f); 随着烧结时间的继续延长, 当烧结时间达到 2.5h 时, 胶泥局部颗粒开始长大, 胶泥的表面形貌开始变得不均匀起来, 颗粒的大小各异 (图 g, h); 当烧结时间高达 3h 时, 胶泥内部颗粒出现严重结块现象, 内部组织结构变得相当不均匀 (图 i, j)。

分析上述现象产生的原因为:

随着烧结时间的延长以及温度的升高,坯体中原料开始熔融,砖体内部的液相继产生。在烧结初期,由于温度相对后期较低,故此液相的粘度较大,不能向空隙四周流动,又由于液相的表面张力作用存在,液相就只能粘附在孔隙壁上,使空隙的孔径变小,而原始晶粒没有太大的变化;随着温度继续升高,颗粒本身以及颗粒之间在高温下生成熔融的玻璃相或者液态物质继续增多,等到液相流动的能力能够克服液相的表面张力时,液相在颗粒之间四处流动,促进了颗粒的重排和拉近,并填充于烧结体的剩余空隙中,减少了气孔率,增加了致密度,最终使得颗粒能够烧结在一起,与此同时,烧结过程中产生的新相逐步生成并且长大;但随着烧结时间的过分延长,粘结相虽然包围了颗粒,但是粘结相分布不均匀,粘结相和颗粒之间结合变差,晶界可以向颗粒内部移动,导致晶粒明显长大,最终影响烧结体的性能。因此,结合砖体性能与能耗之间的性价比,为了得到一个最好的结合点,砖体的最佳烧结时间为 2 h。

3.4.2.4 烧结时间对胶泥孔径与比表面积的影响

下图 3-5-1 为不同烧结时间得到的胶泥样品内部孔隙的比表面积数据图。

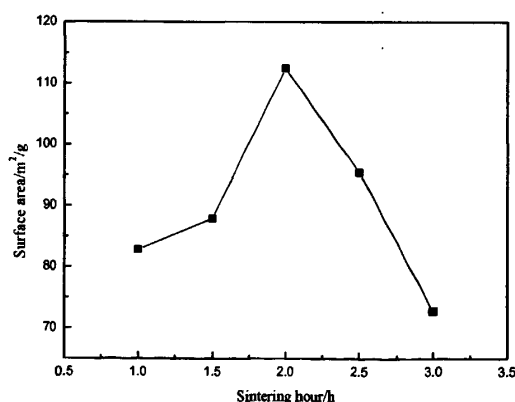


图 3-5-1 不同烧结时间下胶泥的比表面积

Fig.3-5-1 Surface area of the clay with different sintering hours

由图 3-5-1 可以发现,在微波烧结功率恒定为 1kW 的条件下,随着烧结时间的延长,胶泥样品内部的孔隙的比表面积呈先增加后降低的趋势。其中当烧结时间为 2 h 时,其比表面积达到最大。

根据粉体的比表面积随孔径的减小而增加的原理,可知随着烧结时间的延长,胶泥的孔隙尺寸先减小后增大,当烧结时间为 2 h 时,孔隙尺寸达到最小。

下图 3-5-2 为不同烧结条件下,烧结后胶泥样品内部的总孔体积数据图。

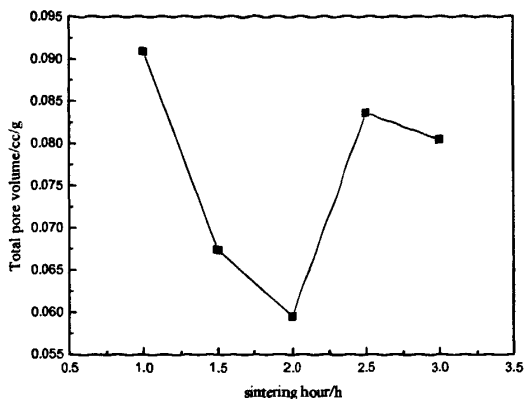


图 3-5-2 不同烧结时间下胶泥的总孔体积

Fig.3-5-2 Total pore volume of the clay with different sintering hours

由图 3-5-2 可以发现，随着烧结时间的延长，胶泥样品内部的孔隙的总孔体积呈先减小后增大的趋势。其中当烧结时间为 2 h 时，其总孔体积达到最小，当烧结时间达到 3h 时，其总孔体积相比较烧结 2.5 h 得到的数值要小，但两者的总孔体积都仍然要大于烧结 2 h 的情况。

下图 3-5-3 为不同烧结条件下，烧结后胶泥样品内部的孔直径数据图。

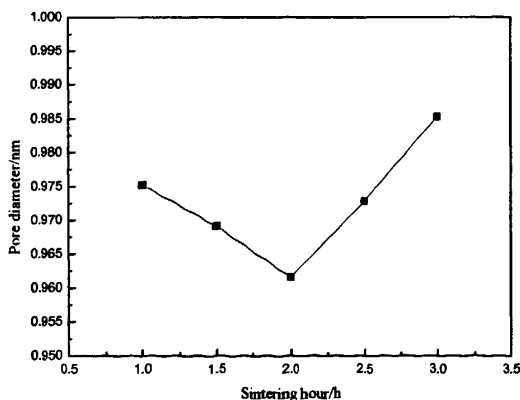


图 3-5-3 不同烧结时间下胶泥的孔直径

Fig.3-5-3 Pore diameter of the clay with different sintering hours

由图 3-5-3 发现随着烧结时间的延长，胶泥样品内部的孔直径呈先减小后增加的趋势。其中当烧结时间为 2 h 时，其孔直径达到最小。

分析上述现象出现的原因如下^[48]：

压坯在烧结前，颗粒之间只是相互机械地咬合在一起，接触点只是极小的一部分。随着烧结时间的延长，在粉末体内由于高温的作用，原子的运动加剧，接

触点随着物质的迁移而逐渐增大，更多的原子进入颗粒的接触面，形成粘结面，粘结面扩大则形成烧结颈。原子向颗粒粘结面的大量迁移使得烧结颈扩大，颗粒之间的距离缩小，形成连续的孔隙网络，同时由于晶粒长大，晶界越过孔隙移动，而被晶界扫过的地方，孔隙大量消失。而且在绝大多数情况下，烧结时孔隙的变化是依靠开孔隙（即与烧结体表面联通的孔隙）来进行的，这些孔隙中的一部分会由于物质迁移而被逐渐填满，进一步减小了孔隙尺寸，还有一部分孔隙被完全分离，闭孔隙数量大为增加，孔隙形状趋于球形而且逐渐缩小。此时得到的烧结体的性能最佳。但是在烧结时所得到的孔隙大小和烧结过程的复合反应密切相关，随着烧结时间的再度延长，细小的孔隙开始消失，稍大的孔隙开始长大，孔隙将会发生粗化、聚合，这些都将引起平均孔隙大小的增大，同时减少孔隙数目。

3.4.2.5 烧结时间对胶泥成分组成的影响

选取不同烧结时间下所得到的试样粉末进行扫描电子显微镜面扫描，与原始胶泥试样进行比较。从表 3-3 可以看出，原始胶泥经过烧结之后基本的元素组成没有发生太大的变化，主要的元素组成仍然为 C、O、Al、Si、Ca，这与 XRD 物相分析结果一致。另外胶泥中还存在有元素 Mg、K、Fe 等，其中 K 元素存在于白云母中，根据一般的矿物组成推测应该以 K_2O 的形式存在，它的作用是可以适当的降低烧成温度。Fe 元素可能以氧化物的形式存在，属于助熔剂，含量较高时，烧成温度会降低，同时它的存在还会影响制品的颜色。而可能存在的 CaO 和 MgO 则是两种强烈的熔剂，会使坯体的烧结温度范围变小，可以缩短达到烧结完成所需要的时间。

表 3-3 不同烧结时间胶泥的化学元素组成分析（重量百分比）

Tab.3-3 Element composition of clay sintering during different hours (weight percentage)

烧结时间	C/%	O/%	Al/%	Si/%	Ca/%	Fe/%	K/%	Mg/%
0h	24.58	42.92	5.12	13.29	6.19	4.03	1.96	1.31
1h	27.47	40.04	5.63	13.47	6.19	3.92	1.85	1.07
1.5h	24.34	45.58	4.31	12.45	6.08	3.85	1.72	1.68
2h	17.95	46.19	6.45	16.36	5.27	5.92	1.86	1.95
2.5h	16.78	43.18	6.91	15.03	7.80	6.01	2.55	1.74
3h	13.39	45.56	6.52	16.97	9.12	4.44	2.85	1.15

3.5 本章小结

通过改变微波烧结的功率以及时间,对得到的烧结体进行各方面性能的测试。试验结果表明,最佳的微波烧结工艺为:烧结功率 1kW,烧结时间 2 h。

随着烧结功率的增大,烧结之后样品的爆裂率明显增大,在 1kW 的烧结功率下,样品可以保证完全不爆裂。

随着烧结时间的延长,胶泥的宏观形貌由欠烧结表现的黑色变为传统烧成表现的砖红色,最后会变为过烧结的暗黑色。其中在烧结 2 h 时得到的胶泥外观呈现真正的砖红色。

通过面扫描能谱分析,发现原始胶泥内除了含有通过 XRD 检测到的高岭石、白云母、石英和石灰石中的基本组成元素之外,还含有 Mg、K、Fe 等元素,这些元素可能的存在形式为各类氧化物,它们的存在会降低胶泥的烧成温度并且改变烧结体的成色。

对于尺寸为 10mm×10mm×60mm 的试样,在烧结功率为 1kW 的条件下,烧结时间为 2 h 时,样品的抗折强度可以达到 11.02075MPa。烧结时间小于 2 h 时,抗折强度随着烧结时间的延长而增加;当烧结时间超过 2 h 后,则抗折强度进一步降低。

通过 SEM 观察表明,烧结时间延长有利于样品的快速烧结和致密化,但是烧结时间过长却会导致晶体的过分长大,出现严重结块现象。烧结时间短时胶泥颗粒均匀细小,随着微波烧结过程的进行,松散接触颗粒之间发生团聚粘接,颗粒球化、重排,形成烧结颈并开始长大;并且孔隙开始球化、收缩、消失;晶界逐渐消失,胶泥逐步致密化。当烧结时间达到 2 h 时,烧结后颗粒联结成片,气孔细小均匀,微观形貌最佳。但是当烧结时间继续延长时,晶体生长占主要地位,晶体粗大,烧结情况变坏。

随着烧结时间的延长,胶泥内部的孔直径以及总孔体积先减小后增大,比表面积先增大后减小。当烧结时间为 2 h 时,胶泥内部的孔直径以及总孔体积最小,相应的比表面积达到最大。

故在适当的条件下延长烧结时间,得到的烧结体颗粒细小、组织致密,孔隙小而且分布均匀,有利于优化样品的显微结构,提高强度,而过分延长烧结时间对微观组织以及性能都是不利的。

第四章 胶泥烧结机理的初步探讨

4.1 引言

“泥人张”胶泥经过微波烧结之后，力学性能有了很大的提高，胶泥的微观结构也较烧结前更加致密且均匀。材料性能的改善源于材料内部组织形貌的改变，材料显微组织的变化又是基于在材料生产及处理过程中材料内部所发生的各种类型的变化而产生的。故对胶泥本身在烧结过程中所发生的变化研究，即对胶泥烧结机理的初步探讨，对于解释胶泥烧结后性能的改善具有重要的意义。同时，正确把握胶泥在烧结过程中可能发生的各种类型的理化反应，对于制定烧结工艺有很好的指导意义，并可以为“泥人张”生产工艺的优化提供进一步的理论支持。

4.2 试验材料及设备

4.2.1 试验材料

本章所采用的试验材料为经过真空干燥，微波烧结之后的样品粉末以及在烧结过程中产生的烧结缺陷样品。

4.2.2 试验设备及器具

表 4-1 为在该试验部分所用到的仪器明细表。

表 4-1 试验主要设备及器具

Tab. 4-1 Equipments used in the experiment

设备名称	型号	主要参数	产地
X 射线衍射仪	RIGAKU	18kW 转靶 X 射线发生	日本理学
	D/MAX	器, 最小步进 0.0001°, 角	
	2500v/pc	度范围 60-163°	
热重—差热联用仪 (TG/DTA)	Pyris	升温速率范围为 0.01 ~ 100° C/min	美国 Perkin—Elmer 公司
Nexus 型傅立叶变换 红外光谱仪	Nexus	光谱范围为 7400-350cm ⁻¹ 扫描速度: 65 次/秒	美国 Thermo 公司
环境扫描 电子显微镜	XL30ESEM	配有 ISIS300 型 射线能谱仪	荷兰 Philips 公司
数码相机	PowerShotA580	显示屏尺寸 2.5 英寸 有效 CCD 像素 800 万	中国佳能

4.3 研究方法

4.3.1 胶泥物相组成的分析

将烧结之后的样品研成粉末, 利用 RIGAKUD/MAX X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction) 连续扫描测量, 分析经过微波烧结之后的物相组成, 从而推断胶泥在烧结过程中所发生的物相变化。其中工作参数为: Cu 靶, K α 射线, 管电压 40kV, 管电流 200mA, 扫描速度为 2°/min, 扫描范围 10-80°。

4.3.2 胶泥的热分析

热分析技术研究的是物质的物理、化学性质与温度之间的关系。物质在受热或冷却过程中, 当达到某一温度时, 往往会发生熔化、凝固、晶型转变、分解、化合、吸附、脱附等物理或化学变化, 并伴随着有焓的改变, 因而产生热效应, 其表现为样品与参比物 (具有热惰性) 之间有温度差。差热分析 (DTA) 就是通过温差测量来确定物质的物理化学性质的一种热分析方法。同样, 在受热过程中, 物体发生的各类反应会导致质量的变化, 热重法 (TG) 是在程序控温下, 测量物质的质量随温度 (或时间) 的变化关系。微商热重法 (DTG) 是将普通 TG 曲线对温度或时间求一阶导数, 也就是将重量的变化率与温度或时间的函数关系连

续记录下来,用以更加明确的反映物体的反应温度范围。

本试验采用 TG-DTG-DTA 热重-差热联用仪来对胶泥矿物进行热分析。

4.3.3 胶泥的红外吸收光谱分析

红外吸收光谱法(FT-IR)是定性鉴定化合物及其结构的重要方法之一。它是利用物质对红外光谱的吸收所产生的红外吸收光谱,对物质的组成、结构及含量进行分析测定的方法。当红外光照射物质,物质分子中某个振动频率与红外光的某一频率的光相同时,分子就吸收此频率光发生振动能级跃迁,产生红外吸收光谱。根据红外吸收光谱中吸收峰的位置和形状来推测未知物的组成和结构,进行定性分析和结构分析。

4.3.4 胶泥烧结缺陷的分析

“泥人张”彩陶作为一种文化艺术品,其艺术制作过程在整个作品的生产阶段占有举足轻重的位置,所以“泥人张”作品在烧结阶段的缺陷行为也成为生产过程中所存在的一个很大的问题。尽可能的减小最终消除烧结样品的缺陷,对于生产的优化以及经济效益的提高具有重要的意义。对胶泥缺陷的进一步探讨,首先需要对胶泥的缺陷以及断口形貌进行观察与分析。

利用数码相机观察试样在烧结过程中所产生的宏观缺陷;利用扫描电镜对试样缺陷进行观察,从而获得烧结试样缺陷的信息以及机理,为改善材料的整体性能而提供依据。

本试验 SEM 所用的烧结试样断口缺陷在压力在 $1.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、7~8mA 电流在 MODE IB-3 型真空离子溅射仪上喷镀金,喷镀时间约 10min,之后在 SEM 下对断口进行观察。

4.4 试验结果与分析

4.4.1 烧结过程中胶泥物相组成的分析

图 4-1 是在不同的烧结时间下胶泥的 XRD 图谱。

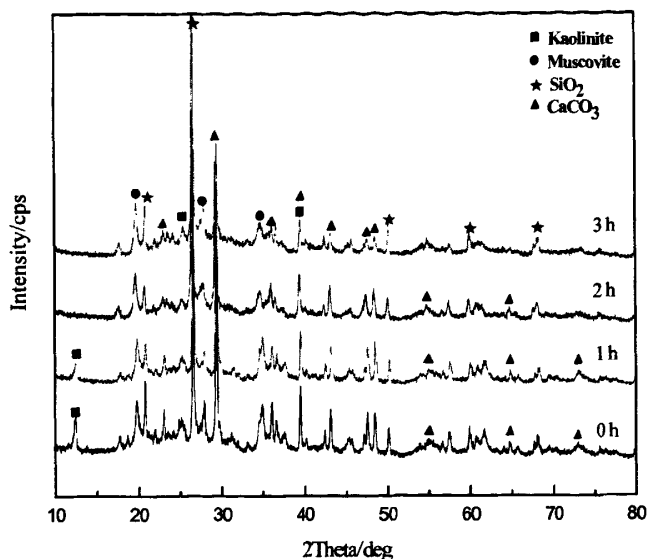


图 4-1 不同烧结时间下胶泥的 XRD 图谱

Fig.4-1 XRD patterns of the clay with different sintering hours

分析 XRD 图谱可以发现, 原始胶泥通过烧结之后, 与原矿物相比较, 矿物衍射峰组成变化不是很明显, 只是峰强有所变化。随着烧结的进行, CaCO_3 的衍射峰开始减弱, 并且随着时间的延长, 部分衍射峰消失。说明 CaCO_3 已经在高温下发生了解析。有实验发现 CaCO_3 在 632.21°C 开始分解, 790°C 左右分解剧烈, 829.33°C 基本分解完毕^[49], 分解生成 CaO 和 CO_2 。

随着烧结过程的进行, 石英的衍射峰强度不断增加, 这可能是由于胶泥中 CaCO_3 的分解以及高岭石中部分结构水的脱除等原因, 造成了烧结样中 SiO_2 相对含量的提高。

由 XRD 图谱还可以发现, 未烧结时矿物组成为高岭石、石英、白云母以及 CaCO_3 。随着烧结时间的延长, 属于高岭石的 2θ 为 12.381 左右的晶面指数为 (001) 的峰首先减弱, 烧结时间达到 2h 之后, 已经完全消失。这可能是由于在烧结过程中, 随着烧结温度的升高, 该矿物的 (OH) 被部分脱出, 使 (001) 晶面结构遭到破坏^[50], 这与文献^[51,52]的结论是一致的。但是图谱中还保留有高岭石的较强的 2θ 为 25.481 的衍射峰。上述保留的部分衍射峰可以说明高岭石在加热分解为其他物相的过程中衍射峰是逐步消失的, 先消失的是 (001) 晶面, (hkl) 晶面的分解则较慢。

由上述分析可以推测, 高岭石在加热过程中随着温度升高, 矿物相发生明显

变化, 原有物相陆续分解消失, 随之形成新矿物相, 因而在 X 射线衍射谱线中应出现新矿物的谱线, 但实际衍射证明, 此新矿物的谱线仍不清晰, 仅残留石英、白云母的谱线。有文献表明, 600°C 左右高岭石脱失结构水开始分解, 生成偏高岭石, 反应式如下: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (高岭石) $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (偏高岭石) $+ 2\text{H}_2\text{O}$ ^[53]。早期的文献还认为是形成了一种尖晶石型的化合物, 即 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, 有些作者归因于莫来石的形成, 直至本世纪 50 年代末至 60 年代, 美国学者 G.W.Brindley 等^[54]通过研究, 才指出历来被称为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ 者, 实为硅铝尖晶 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), 并指出硅铝尖晶石和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ 的 X 射线衍射峰很相似。Chakraborty 等^[54]进一步作了解释, 认为硅铝尖晶石和莫来石的成分相同, 都由 Al_2O_3 和 SiO_2 组成, 因此也易误认为莫来石。姚林波等^[54]学者认为偏高岭石-莫来石转变过程的中间相为 Al-Si 尖晶石和准莫来石。其中莫来石开始晶出的温度在 1000-1200°C 之间, 1100-1200°C 是形成莫来石的主要温度区间, 莫来石的形成过程可用下列反应式表示: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石) $+ \text{SiO}_2$ (石英)^[53]。

由以上分析表明, 随着烧结过程的进行, 高岭石部分衍射峰消失, 高岭石已经开始分解, 并可能向其他结晶体或玻璃相如尖晶石、偏高岭石或莫来石等转化。由于这些矿物的基本组成中均含有 Al_2O_3 以及 SiO_2 , 故图谱中未能明显地看到衍射峰的变化。

4.4.2 烧结过程中胶泥的热分解过程研究

原始胶泥的 TG-DTG-DTA 热分析曲线如图 4-2 所示。原始胶泥样品的质量为 8.960mg, 气氛为空气烧结, 烧结温度为 0~1100°C, 升温速率为 10°C/min。

由 TG 曲线可知, 随着温度的升高, 测试样品的质量不断减小, 当温度达到 700°C 左右时, 质量减少过程基本结束。

由 DTG 曲线可知, 温度在 0~100°C 之间以及 600~700°C 之间这两个温度段胶泥样品质量发生突变, 明显减少。

由 DTA 曲线可知, 在 300°C 左右出现一个很宽很高的放热峰, 在 700°C 左右出现一个尖锐但狭小的吸热谷, 在 900°C 左右出现一个微凸的放热峰。

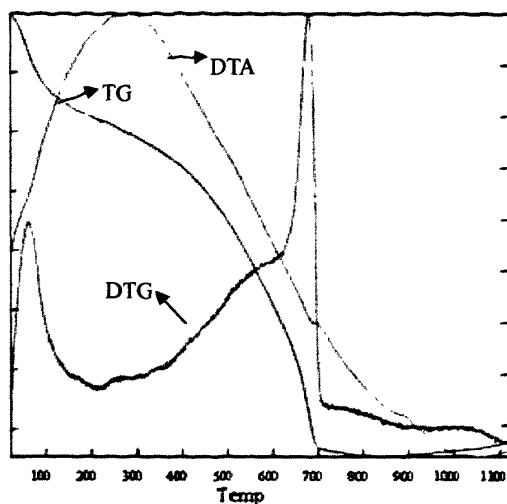


图 4-2 原始胶泥的 TG-DTA-DTG 曲线

Fig.4-2 The TG-DTA-DTG curve of the clay

综合差热-失重曲线和烧结过程中检测的 XRD 图谱, 分析烧结过程中发生的主要变化有:

(1) 在 100°C 之前, 样品质量的减少主要是胶泥内部吸附水的脱出所致, 其中伴有非常平缓的吸热谷, 但可能由于升温速度快, 故该热效应在 DTA 曲线上不是很明显。

(2) 在 300°C 左右产生很宽很高的放热峰, 但同时质量的变化不是很明显。此放热峰是由白云母产生的, 白云母在烧结过程中可能会发生重结晶, 生成白榴石、刚玉和方石英等, 此位置的放热峰体现了白云母弱的晶出过程, 其矿物结晶格架位置发生调整以及变形^[55]。同时此过程不会造成质量的改变。

(3) 在 700°C 左右出现的很小而尖锐的吸热谷, 并且在 200°C 至 700°C 之间伴有质量的明显减少。一方面是由胶泥组成矿物的分解反应所致: CaCO_3 在此温度左右发生分解, 发生吸热反应, 伴随质量减少; 高岭石此时迅速析出结构水, 当结构水脱去后, 高岭石的晶体结构就大部分被破坏了, 也会造成该热重现象的发生^[53]。另一方面, 在这个温度下, 烧结过程进入了液相烧结, 当矿物在高温发生转变, 晶体开始熔解为液相时需要一定的熔解热, 故在此阶段出现一个吸热谷。

(4) 在 900°C 左右出现的很小的微凸的放热峰, 但质量没有明显变化, 是由于高岭石发生相变, 开始分解并向其他结晶体或玻璃相如尖晶石、偏高岭石或莫来石等转化, 形成新的矿物相, 伴随着一个快速的放热效应所造成^[56]。

4.4.3 烧结过程中胶泥的红外吸收光谱分析

图 4-3 为原始胶泥在烧结前后的红外吸收光谱分析 (FT-IR) 谱图。

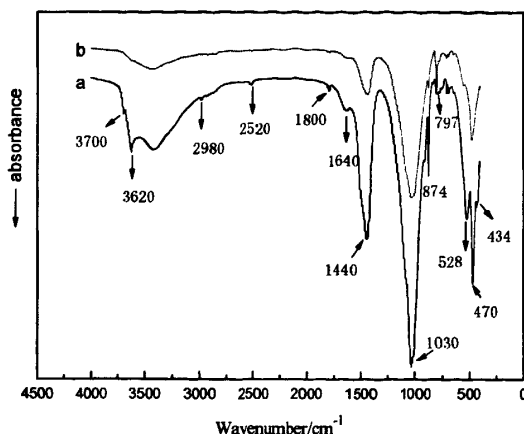


图 4-3 胶泥烧结前后的红外光谱分析 (a: 烧结前; b: 烧结后)

Fig.4-3 Infrared spectras of clay before and after sintering (a: before sintering, b: after sintering)

对比图 4-3 中曲线 a 与 b, 发现烧结前后胶泥红外吸收光谱发生了如下变化。

曲线 a 中 3700cm^{-1} 及 3620cm^{-1} 是高岭石中羟基伸缩振动的两个基本的吸收谱带, 表明烧结以前保留有高岭石的基本结构。曲线 b 中这两个波段的波谱基本消失, 说明经过烧结, 高岭石发生了分解^[57]。

曲线 a 中 1640cm^{-1} 附近的波谱是由胶泥中水分子的弯曲振动造成的, 经过烧结, 曲线 b 中该波谱消失。说明烧结过程中伴随有内部水分子的消失。

文献表明, 通常硅酸盐类最强的吸收带位于 950cm^{-1} 到 1200cm^{-1} 之间, 这些谱带可以认为是 Si-O-Si 和 Si-O-Al 的伸缩振动。第二个最强的吸收范围通常位于 400cm^{-1} 到 500cm^{-1} 之间, 这个谱带一般定为 O-Si-O 的弯曲振动。并且在 550cm^{-1} 到 850cm^{-1} 之间会出现一些中等强度的谱线, 这个范围的谱线是它们的聚合结构存在的必然结果。所有聚合的硅酸盐在这个范围中均出现一个或更多个吸收带。这些谱带归因于四面体对称伸缩的活性, Si-Si 伸缩振动, Al-O-Si 振动, 以及 T-O-T 对称伸缩振动 (这里 T 代表四面体配位的离子 Si 或者 Al)^[58]。

曲线 a 中 1030cm^{-1} , 470cm^{-1} , 797cm^{-1} 三个谱段分别对应以上三个吸收带, 所以原始胶泥组成中的硅酸盐矿物如高岭石和白云母的这些特征也都反映在原始胶泥的红外吸收光谱中。

对比曲线 a, b 还可以发现, 随着烧结的进行, 光谱中的大部分吸收峰都有所降低, 但对应于 797cm^{-1} 的波谱却变得尖锐而且峰强增加, 可能的一个原因是

随着烧结过程的进行, 非晶态 SiO_2 不断从白云母或者高岭石结构(或它们的残留结构)中析出, 引起 SiO_2 的 797cm^{-1} 吸收带有所增强^[59]。

4.4.4 胶泥烧结缺陷的分析

4.4.4.1 胶泥烧结缺陷宏观形貌的观察及分析

图 4-4 为经过烧结之后的胶泥缺陷的宏观形貌。

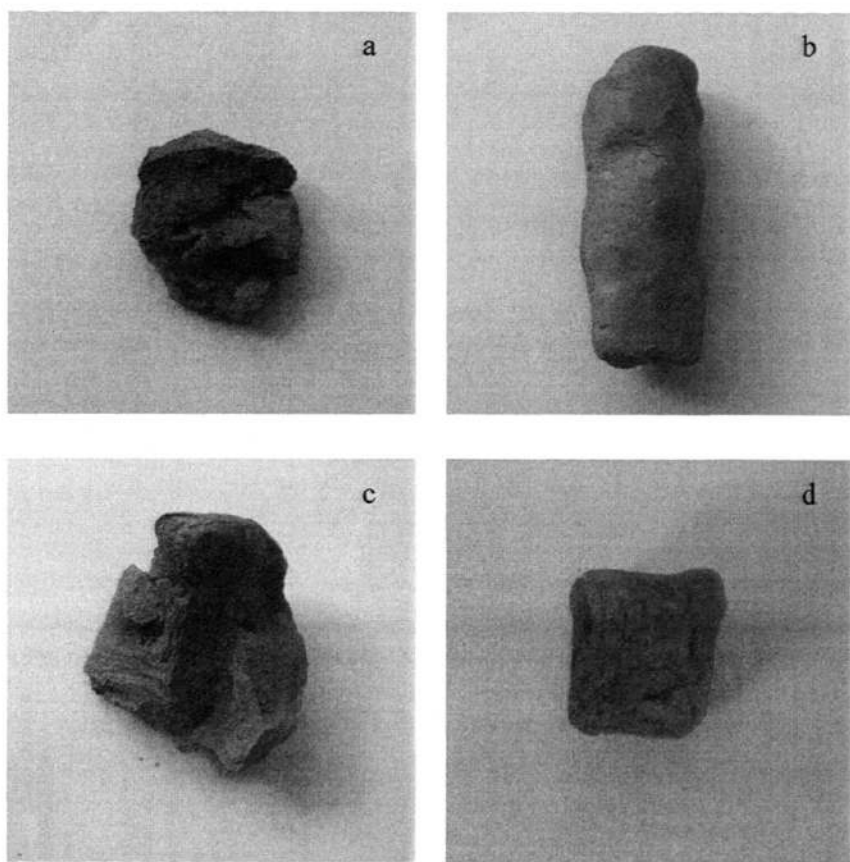


图 4-4 胶泥烧结缺陷的宏观形貌

Fig.4-4 The macro-photograph of the sintering defects

图 a 所示为烧结过程中胶泥内部出现的还原性黑心。分析其产生的原因为: 当加热掺有内燃料的砖坯时, 在坯体表面层温度较高, 其内部温度较低。在表面层中吸热反应 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}$ 向右方进行。CO 从表面层向内部扩散, 在坯体内部放热反应 $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ 向右方进行, 放出热量以及 CO_2 , CO_2 又向相反方向即向

表面层扩展,而 C 则在坯体内部沉积下来。在高温的表面层中,由内部扩展出来的 CO_2 与 C 反应又生成了 CO。由于这一可逆反应的双向作用结果, C 由表面层移向了坯体内部。在坯体的内层, C 的浓度增加而形成了强的还原性气氛。加上燃烧反应首先在表面发生,由外而内逐渐燃尽,燃尽的速率取决于氧气和二氧化碳气体在坯体内的扩散速率。当加热速度较快的情况下,坯体内部有部分剩余碳来不及燃烧,也增加了内部的还原性。还原性气氛使得高价的红色 Fe_2O_3 被还原成了黑褐色的 Fe_3O_4 。通常将这种由 Fe_3O_4 以及未燃尽的黑色 C 形成的暗色砖心称为还原性黑心^[60]。

图 b 反映的是砖体的起泡(膨胀)现象。这是加热阶段另一种可由可燃组分造成的砖体缺陷。它是由于产生的气态燃烧产物被已经开始致密化的表面所阻止,不能排出,结果在这一阶段中已有弹性变形能力的砖开始起泡。砖体在受到膨胀力作用下,取决于砖的形状和弹性形态还会产生裂纹。

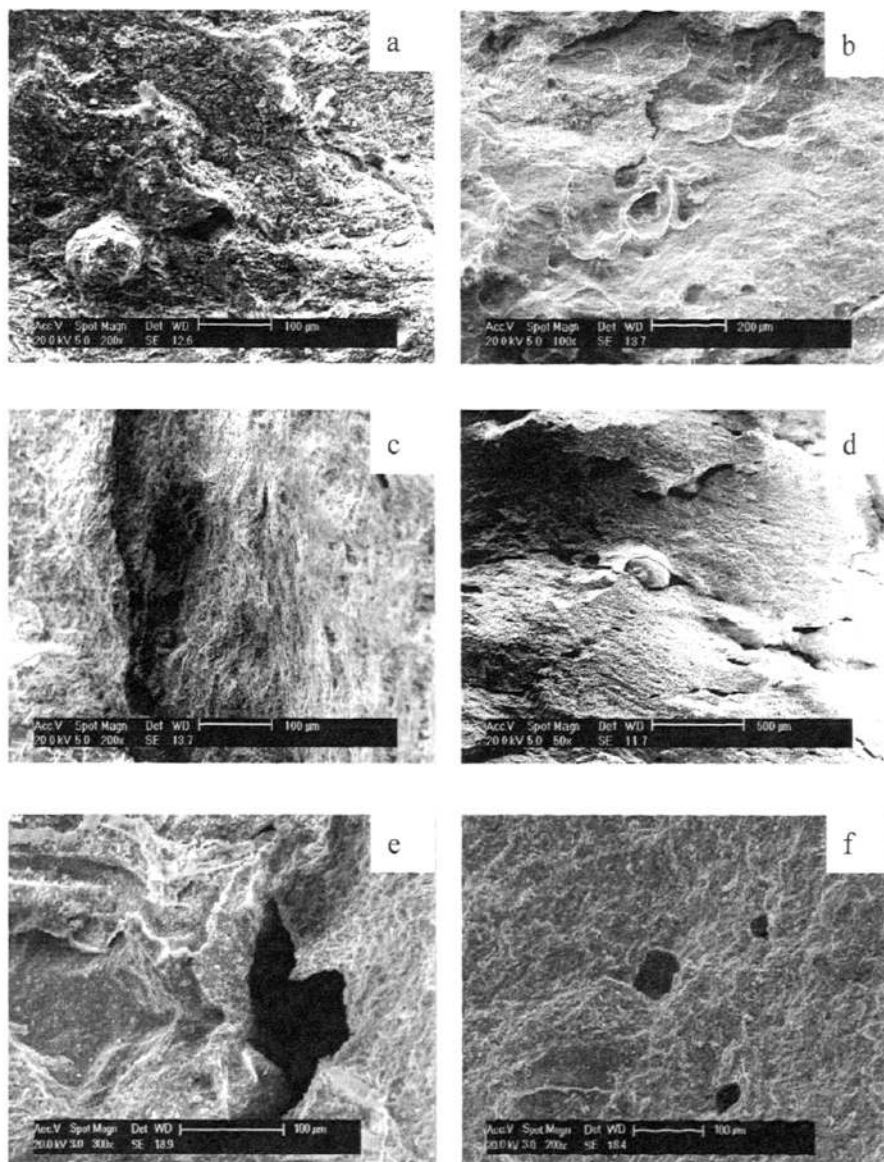
因此出现起泡这种变形现象的两个前提,即产生气体的反应必须有足够的速度,以及砖体内部必须有粘性玻璃质的存在。这两个前提保证了产生的大量的气体不能顺利地透过孔隙完全逸散,于是坯体内部产生压力,使它膨胀变形。

图 c 为砖体的断口形貌。可能的原因有石英体积的突然膨胀(575°C),石灰石的爆裂,以及高温砖体在冷却过程中发生的冷损害。从烧成阶段到坯体出炉过程中冷却很快,在此阶段,它处于准塑性状态,因此会因为其内部变形而产生应力。冷却损害的机理在于,坯体的内部和外部产生温度差,低温的表面层快速收缩,温度较高的内部缓慢收缩,结果在表面层产生拉应力。当拉应力超过其弹性膨胀极限时就产生裂纹。

图 d 可以发现烧结坯体内部存在的裂纹。该裂纹尺寸较大,用肉眼在宏观上就可以观察到。分析其很可能的直接原因是在样品的成型过程中产生的。手压成型的压力较小并且用力不易均匀,从宏观上讲,可能导致样品内胶泥不够密实,很容易产生内部胶泥的分层,并且层间空隙多且充满气体。从微观上讲,在胶泥受到外力挤压时,颗粒间的气体就被相互靠拢的颗粒挤出坯体之外,由于手压的压力较小,排出的气体就少,残留在坯体中的气体较多,在坯体进行烧结时,残留气体排除或者膨胀,都会使得砖体内部留下较多较大的孔洞,这些都会导致砖体的疏松以及致密度变小。因此,在捏制样品时,要适当地加大压力,使得胶泥内部尽量均匀化和密实化,这样得到的烧结样品气孔少而且孔径小,砖体较为致密,砖体的强度较高。

4.4.4.2 胶泥烧结缺陷微观形貌的观察及分析

图 4-5 为胶泥烧结缺陷的 SEM 照片。



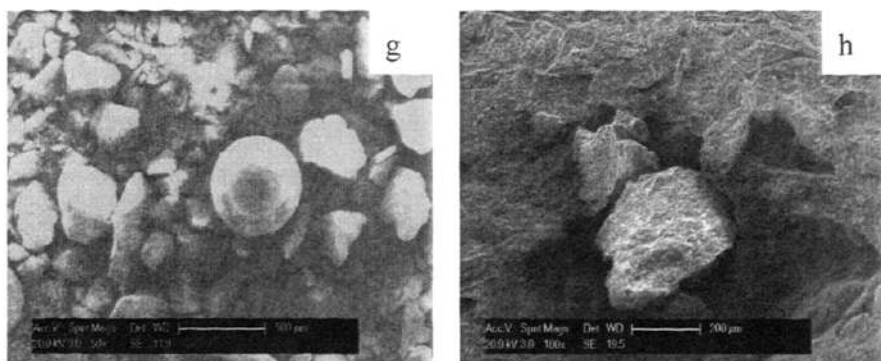


图 4-5 胶泥烧结断口的微观形貌

Fig.4-5 The micro-morphology of the sintering fracture surface

图 a, b 的基本特征是在其断裂平面上分布着许多小凹坑和凸起的小粒子。断口形貌上的许多小凹坑和凸起的小粒子可能是夹杂物与基体沿着晶界断裂的结果。夹杂物被外力拔掉,一方面就形成了凸起于断口表面的形貌,而留在被观察部位的断口则形成小凹坑。另外小凹坑的存在也可能是由胶泥内部存在的孔隙受到外力的撕裂作用而产生。这种形貌表明,烧结过程中虽然孔隙发生闭合,但闭合的孔隙壁之间并没有牢固地结合在一起,因此当施加外力的时候,在拉应力的作用下两孔隙壁彼此分离,分离的孔隙的两端则会形成小凹坑^[61]。

图 c, d 所示为胶泥内部存在的裂纹和裂痕。脆性断裂,也可以认为是裂纹的形成与扩展的过程,当外力作用时,沿着孔隙尖端所引起的应力集中可能形成微裂纹,促使应力集中更为剧烈,裂纹迅速扩展,引起材料断裂。或者由于孔隙和裂纹早已经存在于整个材料中,在外力的作用下,使其迅速扩展和连接,从而引起材料的断裂。

图 e, f 所示为胶泥内部存在的气孔以及相对较大的孔洞。随着烧结温度的升高,烧结过程中产生的气体增多,而坯体原料所熔融而形成的液相也大大增多,使得没有充分溢出的气体被包裹在液体中。在温度高到一定程度时,有些气泡膨胀放出,使得砖体表面出现开口气孔,如果没有放出,由于它的膨胀,会挤大它所占的位置,当砖体冷却时,由于玻璃相的缘故,将其所占空间固定下来从而留下较大的孔洞^[62]。

图 g, h 均为在低倍下拍摄的胶泥断口的形貌。从微观上看,该情况下的断裂样品,其胶泥物料组成具有不均匀性,颗粒大小以及形状极不均匀,而且不排除在样品成型过程中掺入杂质的可能性。夹杂物聚集在原始颗粒边界上,造成类似孔隙的薄弱区,容易形成应力集中,从而导致了裂纹的产生。并且不同性质物料之间存在分界面,加之物料成分不同,其物理性质和化学性质必然不同,于是

在物料界面、夹杂点、不均匀“地带”，极易形成应力集中，胶泥强度比其他地方弱得多^[63]。这属于烧结体干燥烧结之前残留的原始缺陷。

4.4.4.3 胶泥烧结缺陷的防治措施

胶泥烧结过程中可能出现的缺陷有以下几种，本文简要地分析其产生的原因并且对此提出可能的防治措施^[64,65]。

(1)炸裂。炸裂的主要原因是入炉的胶泥含水率高，样品未经预热而陡然升温，坯体中的水分在短时间内迅速汽化积聚在体内，由于坯体外部脱水结壳，气体未能及时排出。当坯体内汽化压力超过其可以承受的压力时，便炸毁坯体结构，轻则在砖表面出现大、小不一的裂纹，严重时造成砖体断裂和破碎。消除方法：强化干燥作业，干燥良好的样品残存水分低。残存水分存在于样品中间部位，如果过高，入炉后在预热带所供的热，一部分用于蒸发残留水分，残余水分由液态逐渐转变为气态，这些气态水短时间内无法从坯体内部很好地排除，于是造成坯体内部气压升高，内应力随之产生。当内应力超过了砖坯的抗拉强度，砖坯出现内部裂纹。而干燥良好的砖坯，耐压强度高，相应也提高了抗拉强度。

(2)发状裂纹。砖的大面上有很长而细的直线裂纹，这就是发状裂纹。发状裂纹产生的原因是已经烧成的砖由于冷却太急所致的裂纹。消除方法：砖的保温时间尽量要延长，砖体要随炉冷却。

(3)酥裂。酥裂的形状极不规则，呈网花、鱼鳞皮、蛇皮状，分布在坯体各个部位。有的没有明显的外部损伤，只要稍微碰撞就碎成多块。产生的原因主要有以下两种：a、样品残余水分很低，干燥完毕之后在潮湿空气中放置过久而回潮产生酥裂。消除方法：干燥出来的坯体尽快进行焙烧，不要储存，利用坯体余热缩短焙烧的预热时间。达到节能、优质、高产的目的。b、原料含水量少而不利于手工创作时，会在原始胶泥中掺入一定量的水分，如果搅拌不均导致成型后的样品内部干湿不均而在干燥过程中产生酥裂。消除方法：按生产工艺的要求进行均匀混合、搅拌、捏练，切实提高坯体的密实度。

(4)石灰爆裂。原料中的石灰石经高温焙烧变成生石灰，出窑后吸收空气中的水分生成熟石灰，体积剧烈膨胀而破坏砖体，叫石灰爆裂。消除方法：在焙烧时把烧结温度提高到允许的最高烧成温度，并充分保温，使之生成不溶的硅酸钙。或者适当提高烧成温度，增加烧成和保温时间，使砖坯在烧结中部分CaO与SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃等物质在高温下发生固相反应，生成稳定的硅铝酸盐矿物，消耗部分CaO，减轻石灰爆裂的压力。

(5)砖面烧焦起泡。原因是焙烧过程升温太快，表层迅速熔融烧结，堵住了孔隙，内部还在进行的理化反应所产生的气体无法排除，在砖面鼓成气泡。消除

方法：焙烧过程的升温速度不能太快，在该试验中，相应的应该减小微波烧结的功率，以防砖面烧焦起泡。

(6)欠火砖。由于烧结温度、时间和保温时间不足所致。其颜色比正品砖淡、声哑、比正品砖的外形尺寸稍大并稍重。欠火砖强度极低，吸水率高，耐久性差，属于废品。消除方法：保证足够的烧结温度、时间和保温时间。

(7)压花。烧结之后的砖坯常在表面出现蓝黑色的疤痕，有时黑疤还略有凹陷，称作压花。产生的原因是胶泥内部的叠压处缺氧燃烧，泥料中的三氧化二铁被还原为蓝黑色的氧化亚铁。因氧化亚铁对粘土类有较强的助熔性，焙烧产生收缩形成凹陷，但并不影响其强度。消除方法：对焙烧采用低温长烧，尽量充分氧化，减轻压花。

(8)黑心。砖的断面从表层到心部明显有别，表层颜色正常，越向心部越黑。其中，欠火黑心暗而无光，在黑心和已烧好的表层之间有一条明显的红白色带。原因是焙烧不足。另一种是过火黑心，黑心为蓝黑色，为缺氧燃烧而生成的氧化亚铁，声清脆，强度较高。有时略有变形，欠美观。原因是焙烧带升温较快，表层过早烧结，氧气不足，焙烧温度也偏高。因此，焙烧时须保持合理的升温速度，科学地选择烧结温度范围和焙烧保温时间，从而使砖坯烧熟烧透而不过烧。

4.5 本章小结

通过 XRD 物相分析，TG-DTG-DTA 热分析，以及 FT-IR 红外吸收光谱分析探讨胶泥在烧结过程中可能发生的物相变化。研究认为：原始胶泥中的矿物在升温及降温过程中，一方面有晶相转变的可能。原始胶泥中的高岭石逐步分解，并向其他结晶体或玻璃相，如尖晶石、偏高岭石或莫来石等转化。同时白云母发生重结晶生成石榴石、刚玉或方石英等其他物相。石英会发生 α -石英与 β -石英之间的晶型转变；另一方面，在高温作用下，胶泥内发生了一系列的理化反应。 CaCO_3 发生分解，原料中的铝、铁、钙、镁、钠等氧化物直接参与粘土质成份的共融，与其中的硅氧化物结合成为复杂的硅酸盐，形成共融体，在砖坯中产生了液相。融化的玻璃体也把未融颗粒包裹起来，相互牢固地粘结在一起，在冷却时重新结晶形成稳定的新的晶相。由此烧结体产生较高的强度。

通过对胶泥常见的烧结缺陷，即烧结黑心、起泡膨胀、变形以及开裂等进行观察与分析，发现这些缺陷起源于备泥、成型、干燥、烧结等整个作品的生产过程中。原因包括：原始胶泥颗粒本身的不均匀以及带入的夹杂物，成型过程中产生的原始裂纹，干燥工艺的不当导致的开裂，烧结工艺不当残留的气孔以及各类裂痕等。本章针对这些缺陷提出了在整个作品的生产过程中可能的防治措施。

第五章 全文总结

本文针对“泥人张”彩塑传统生产工艺中存在的干燥速度慢, 烧结时间长等问题, 从改进干燥方法和烧结方法两个方面对其生产工艺进行优化, 以达到快速干燥, 无裂硬化的目的。

通过对比分析传统的自然风干、真空干燥以及高低温湿热箱温湿度可控干燥等三种干燥方法所得到的胶泥的性能, 选取最佳的干燥方法并制定了最佳的干燥工艺。将完全干燥后的胶泥进行微波烧结代替传统的电炉烧结, 通过改变烧结功率和烧结时间, 对比分析了不同烧结工艺下所得到的烧结体的性能, 提出了最佳的烧结工艺。同时对胶泥烧结缺陷进行了初步的探讨, 提出了其可能的改进措施。

主要结论如下:

1. 最佳的干燥方法及其对应的干燥工艺为: 真空干燥(温度 60℃, 真空度 80%)。在此干燥工艺下, 干燥时间最短, 胶泥的收缩率最小, 强度最高。对于 10mm×10mm×60mm 的试样, 干燥时间为 6 h, 较传统自然风干缩短约 66.7%; 单向收缩率均小于 10%, 体积收缩率小于 20%; 抗折强度达到 2.0448MPa, 较传统自然风干提高 26%。由于真空干燥本身具有的优越性使得干燥之后的胶泥微观结构较为致密, 内部孔隙细小且均匀, 最优的显微结构导致了较好的性能。

2. 微波烧结的最佳工艺为: 烧结功率 1kW, 烧结时间 2 h。当烧结功率大于 1kW 时, 烧结体爆裂现象严重。当烧结时间不足时, 烧结不充分; 烧结时间过长, 则会过烧。对于 10mm×10mm×60mm 的试样, 烧结时间为 2 h 时, 样品不爆裂, 外观呈现理想的砖红色, 抗折强度高达 11.02075MPa, 此时胶泥性能最佳。由于在烧结过程中胶泥内高岭石、白云母、石灰石和石英的物相转变以及产生的液相烧结导致了此时烧结体内部颗粒分布致密, 孔隙细小均匀, 优化的显微结构决定了良好的性能。

3. 胶泥烧结常见缺陷有烧结黑心, 砖体的起泡(膨胀)和变形以及烧结体的开裂现象。原因包括在备泥、成型、干燥、烧结整个过程中, 其中原始胶泥颗粒本身的不均匀以及带入的夹杂物, 成型过程中产生的原始裂纹, 干燥工艺不当导致的开裂, 烧结工艺不当残留的气孔以及各类裂痕等对于烧结体的完美具有很大的影响。故在“泥人张”彩塑的生产中, 应该对整个生产过程中各个环节进行合理的控制, 以得到最佳的作品。

参考文献

- [1] 崔振铎, 泥人张泥塑无裂快速硬化成型研究, 天津市科技发展计划项目申请书, 2006, 7~11
- [2] 天津泥人张彩绘工作室官方网站, <http://www.nirenzhangwr.com/>
- [3] 张天乐, 王宗良, 中国粘土矿物的电子显微镜研究, 北京: 地质出版社, 1978, 56~60
- [4] 须藤俊男, 粘土矿物学, 北京: 地质出版社, 1981, 62~64
- [5] W.E.Worrall, Clays and ceramic raw materials, 北京: 轻工业出版社, 1980, 20~25
- [6] 陕西省砖瓦研究所, 粘土砖瓦工艺 干燥, 北京: 中国建筑工业出版社, 1977, 102~105
- [7] N.C.Collier, J.H.Sharp, N.B.Milestone, The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes[J], Cement and Concrete Research, 2008, 38: 737~744
- [8] 徐成海, 张世伟, 关奎之, 真空干燥, 北京: 化学工业出版社, 2004, 2~3
- [9] 殷念祖, 烧结砖瓦工艺, 北京: 中国建筑工业出版社, 1983, 65~80
- [10] 吕瑞卿, 烧结空心砖裂纹的防治[J], 砖瓦, 2006, 3: 43~46
- [11] 刘平安, 王慧, 程小苏等, 陶瓷的微波烧结及研究现状[J], 中国陶瓷, 2005, 41(4): 5~9
- [12] 黄向东, 李建保, 谢志鹏等, 微波促进陶瓷烧结的微观机制[J], 应用基础与工程学报, 1997, 5(2): 187~192
- [13] 唐新文, 易健宏, 罗述东等, 微波烧结技术的进展及展望[J], 粉末冶金技术, 2003, 21(6): 351~355
- [14] Z.P.Xie, Z.L.Gui, L.T.Li, Microwave sintering of lead-based relaxer ferroelectric ceramics[J], Materials Letters, 1998, 36: 191~194
- [15] 胡晓力, 刘阳, 尹虹等, 微波烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 复合材料的研究[J], 中国陶瓷工业, 2002, 9(3): 1~5
- [16] R.D.Black, T.T.Meek, Microwave processed composite materials[J], Journal of Materials Science Letters, 1986, 5: 1097~1098
- [17] 朱文玄, 吴一平, 微波烧结技术及其进展[J], 材料科学与工程, 1998, 16(2): 61~64
- [18] T.Kimura, H.Takizawa, K.Vheda, Microwave synthesis of yttrium iron garnet powder[J], Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(11): 2961~2964

- [19] C.E.Holcombe, N.L.Dykes, Importance of 'casketing' for microwave sintering of materials[J], Journal of Materials Science Letters, 1990, 9 :425~428
- [20] W.H.Sutton, Microwave processing of ceramic materials[J], American Ceramic Society of Bulletin, 1989, 68(2):376~385
- [21] 卢冬梅, 万乾炳, 晋勇, 牙科全瓷材料的微波烧结研究[J], 四川大学学报(自然科学版), 2003, 40(6): 1114~1118
- [22] S.Shigeyuki, A. Fritz, Sintering of Ceramics, Handbook of Advanced Ceramics, 2003:187~264
- [23] 帐劲松, 曹丽华, 微波烧结关键技术的进展[J], 材料导报, 1994(2): 34~39
- [24] R.Roy, D.Agrawal, J.P.Cheng, Full sintering of powdered metal bodies in a microwave field[J], Nature, 1999, 399(17): 668
- [25] S.Gedevanishvili, D.grawal, R.Roy, Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloy[J], Journal of Materials Science Letters, 1999, 18: 665
- [26] O.P.Thakur, C.Prakash, Microwave synthesis and sintering of $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ [J], Materials Letters, 2002, 56: 970~973
- [27] H.X.Liu, H.Deng, Microwave hydrothermal synthesis PZT of nanometer crystal[J], Journal of Material Science and Technology, 2004, 20(5): 637~638
- [28] 李俊, 冷观武, 文俊翔等, 微波烧结铁氧体软磁材料的初步研究[J], 磁性材料及器件, 2004, 35(4): 30~31, 41
- [29] O.P.Singh, D.S.Thakur, C.Rawal, Improved properties of Sm substituted PCT ceramics using microwave sintering [J], Materials Letters, 2005, 59: 768~772
- [30] Z.P.Xie, C.G.Wang, X.D.Fan, Microwave processing and properties of Ce-Y-ZrO₂ ceramics with 2.45GHz irradiation[J], Materials Letters, 1999, 38: 190~196
- [31] J.P.Cheng, Y.H.Zhang, Fabricating Transparent Ceramics by Microwave Sintering [J], American Ceramic Society of Bulletin, 2000, 79(9):71~74
- [32] Y.Fang, R.Roy, Transparent Mullite Ceramics from Diphasic Aerogels by Microwave and Conventional Processing[J], Materials Letters, 1996, 28 :11~15
- [33] H.C.Park, Y.B.Lee, Synthesis of beta-alumina powders by microwave heating from solution-derived precipitates[J], Ceramics International, 2005, 31:293~296
- [34] 李云凯, 纪康俊, 钟家湘等, 纳米 Al_2O_3 -ZrO₂(3Y)复相陶瓷的微波烧结[J], 硅酸盐学报, 1998, 26 (6): 740~744
- [35] 晋勇, 王玉环, 胡希川等, 微波烧结金属陶瓷材料的工艺研究[J], 工具技术, 2004, 38(9): 96~98, 107
- [36] 晋勇, 谢华锬, 微波烧结技术的应用与进展[J], 工具技术, 2005, 39(1): 19~24

- [37]魏悦凡,“泥人张”泥塑快速无裂硬化成型研究,硕士学位论文,天津大学,2008,14~16
- [38]张锡秋,高岭土,北京:轻工业出版社,1988,9~20
- [39]高建明,材料力学性能,武汉:武汉理工大学出版社,2004,3~14
- [40]曹世璞,浅议砖坯之干燥[J],贵州建材,2001,3:13~17
- [41]刘莲香,陶瓷材料的微波烧结新技术[J],砖瓦,2005,7:19~22
- [42]W.Ruth, Materials World, 1993,1(8): 446
- [43]王嬿,潘兆槽,翁玲宝等,系统矿物学,北京:地质出版社,1984,60~80
- [44]冯书保,侯海江,袁东海等,解决煤矸石烧结砖“石灰爆裂”的方案[J],砖瓦,2008,8:44~45
- [45]黄惠宁,低温快烧红色铺地砖生产工艺[J],陶瓷工程,1994,27(1):21~26
- [46]王盘鑫,粉末冶金学,北京:冶金工业出版社,1996,188~233
- [47]张学峰,张金山,包头地区粉煤灰-粘土烧结砖的试验研究[J],包头钢铁学院学报,1999,18(1):58~61
- [48]W.Yoshiharu, A novel oxide composite reinforced with a ductile phase for very high temperature structure materials[J], Materials Research Innovations, 2001, 5: 94~100
- [49]黄波,赵振新,熊俊文,钙基固硫剂高温煅烧分解特性的研究[J],煤炭工程,2007(5):77~78
- [50]宋旭艳,李东旭,韩静云,煤矸石热活化及其活性评价的机理分析[J],材料导报,2008,22(4):124~129
- [51]A.Palomo, F.P.Glasser, Chemically-bonded Cementitious Materials Based on Metakaolin[J], Priority British Ceramic Transactions, 1992, 91:107
- [52]张智强,袁润章,高岭石脱(OH)过程及其结构变化的研究[J],硅酸盐通报,1993,(6):37
- [53]毕舒,谢先德,高岭石泥岩夹矸的焙烧相变特征和深加工应用[J],矿物学报,2003,23(3):229
- [54]姚林波,高岭石热转变产物 ^{29}Si 、 ^{27}Al 魔角旋转核磁共振研究[J],矿物学报,2001,21(3):448~451
- [55]黄伯龄,矿物差热分析鉴定手册,北京:科学出版社,1987,508
- [56]魏存弟,煅烧煤系高岭石的物相转变[J],硅酸盐学报,2005,1:77~81
- [57]郝青丽,陆路德,研磨影响粘土结构的红外光谱研究[J],光谱实验室,1999,16(5):540~544
- [58]闻轶等,矿物红外光谱学,重庆:重庆大学出版社,1988:72~116
- [59]刘才群,用红外光谱法研究铝矾土矿物[J],中国陶瓷,1994,1:12~16

- [60] 李子武, 韩政, 谈煤矸石制砖焙烧中对“黑心”砖的控制[J], 现代技术陶瓷, 2004, 25(2): 40~41
- [61] 宋杰光, 吴伯麟, 工艺条件对高性能石英砂烧结砖的显微结构影响研究[J], 材料科学与工艺, 2007, 15(4): 569~571
- [62] H.W.Ronald, I.Svetozara, V.Y.Vassilevski, Adaptive Grid Refinement for Computation of the Homogenized Elasticity Tensor[J], Lecture Notes in Computer Science, 2004, 2097: 371~378
- [63] 陈恩清, 王枝胜, 粉煤灰烧结砖制作工艺研究[J], 混凝土与水泥制品, 2007, 3: 60~61
- [64] 王郑生, 多孔烧结砖的焙烧过程[J], 砖瓦, 2008, 1: 29~32
- [65] 李伟, 烧结砖制品的缺陷与消除[J], 砖瓦, 2008, 10: 39~40

发表论文和参加科研情况说明

发表的论文：

“泥人张”彩陶快速烧结工艺研究. 梁丽红, 崔振铎, 傅长圣, 魏强, 杨贤金, 朱胜利. 科技论文在线.

参与的科研项目：

天津市科技支撑计划重点项目：“泥人张”泥塑无裂快速硬化成型研究（07ZCKFGX07000）。

致 谢

本论文的工作是在我的导师崔振铎教授的悉心指导下完成的，从选题、开题到中期报告、论文答辩，崔老师都给予了我很大的帮助。崔振铎教授不仅悉心指导我完成了实验室的科研工作，在学习上和生活中都给予了我很大的关心和帮助，他严谨的治学态度和科学的工作方法深深地影响了我。在此向我的导师致以我最崇高的敬意！

魏强副教授在“泥人张快速成型工艺研究”这个横向课题中，从始至终都在默默地指导着我，从试验方案的确定，到开展试验、分析解题，到最终的论文撰写，魏老师都给予了我莫大的支持，在此，我对魏老师表示衷心的感谢。

杨贤金教授、朱胜利副教授在这两年时间里，对我的科研工作也给予了很大的帮助和指导，在此向他们表达我的感激之情。

在实验室工作以及论文的撰写期间，刘世敏师姐、周宇师兄、李强师兄、李毓轩师兄、魏悦凡师姐，对我试验中所遇到的困难都给予了很大的帮助，对论文数据的分析等都给予了热情的指导。可以说，没有他们的帮助，就没有我今天的顺利答辩，在此向各位师兄师姐们表示我最诚挚的谢意，并且祝福他们以后的人生更加精彩。

梁砚琴同学和张京召同学是两年来和我一起做科研一起找工作同患难共甘苦的兄弟姐妹，在学习和生活中我们结下了深厚的友情，在此对他们两年来对我的关心和帮助表示深深的感谢。

同时，还要感谢分析中心的王慧老师、材料学院的葛志平老师、李景庆老师，化工学院的李兆强老师，天津理工大学的孙永昌老师，实验室的梁砚琴同学等在实验的分析测试过程中给我提供的指导和帮助。

在这里，我要感谢生我养我育我的父母，正是他们的含辛茹苦，一如既往的理解和支持才使得我能够在学校专心完成我的学业，我会用我以后整个人生的拼搏来报答他们对我无尽的恩情。

感谢关心和帮助过我的所有的人们，谢谢你们！