

多种光谱法解析陶瓷板表面凹坑缺陷的复杂成因

萧礼标^{1,3}, 张电^{1*}, 薛群虎^{1,3}, 黄剑锋²

1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055

2. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021

3. 蒙娜丽莎集团徐德龙院士工作站, 广东 佛山 528211

摘要 采用尿素还原剂 SNCR(选择性非催化还原)工艺脱硝制备的陶瓷板坯料经成型和烧成, 陶瓷板表面常常出现凹坑状表面缺陷, 其成因难以通过坯料的常规化学成分分析判定。通过 XRD, FTIR 和 TGA-FTIR 等多光谱结合的方法分析揭示其形成机理。研究表明: 尿素脱硝坯料和氨水脱硝坯料受热过程中所释放的主要气体是 CO₂ 和 H₂O, 但前者不仅释放气体量明显大于后者, 而且还释放 HNCO 和 NH₃ 气体, 残余尿素会促使气体释放量进一步增大; 尿素脱硝坯料中存在 HOCN, HNCO 及其盐类等反应产物, 它们会在 500 °C 以上逐渐分解产生额外的 CO₂ 气体; 陶瓷板在高温烧成阶段, 坯体中形成大量液相使表面气孔封闭, 坯料中氰酸盐和异氰酸盐持续分解所产生的大量气体难以排出, 在液相中聚集成气泡, 在烧成后的降温过程中气泡破裂或塌陷, 最终造成了陶瓷板表面的凹坑状缺陷。采用多种光谱结合的方法, 以坯料在 XRD 谱中 17.80° 的氰酸钠衍射峰、FTIR 谱中 2 226 cm⁻¹ 的氰酸根吸收峰以及 TGA-FTIR 谱中 2 241 cm⁻¹ 的氰酸气体吸收峰等特征参数为判据, 可以预判坯料质量进而提高陶瓷板成品率。

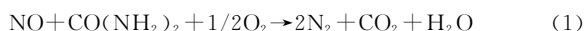
关键词 陶瓷板; 凹坑缺陷; 尿素脱硝; 坯料; 多种光谱法

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3217-07

引言

根据 GB/T 23266—2009 规定, 陶瓷板厚度小于 6 mm、上表面面积大于 1.62 m², 而传统陶瓷砖的厚度为 10~16 mm、且上表面积较小。陶瓷板是节约能源和资源新型轻质绿色建筑装饰装修材料, 被评为“辉煌六十年——中华人民共和国成立六十周年成就展”建材行业六大成果之一。

2014 年, 环保部修改了《陶瓷工业污染物排放标准》(GB25464—2010), 2015 年, 史上最严《环保法》出台, 污染严重、环保设施不到位的企业面临淘汰。为烟气排放达标, 陶瓷板在热风炉中采用选择性非催化还原(selective non-catalytic reduction, SNCR)脱硝工艺以控制 NO 排放。SNCR 脱硝通常采用氨水还原剂, 而尿素还原剂^[1]与氨水还原剂相比, 不仅使脱硝工艺简化、易操控, 而且无氨气逸出、工作环境好、环保成本低^[2]。尿素脱硝工艺是将尿素溶液喷入热风炉, 在热风中将尿素与 NO 发生式(1)反应将 NO 脱除^[3]。



然而, 氨水脱硝所生产的陶瓷板成品率高, 尿素脱硝所生产的陶瓷板表面常出现凹坑状缺陷, 影响质量稳定性。两者仅脱硝工艺不同, 据此推断, 凹坑状缺陷起因于尿素脱硝工艺对坯料化学组成造成了某种影响。然而, 常规化学分析难以分辨尿素脱硝坯料与氨水脱硝坯料的化学组成之间的差异。尤其是凹坑状缺陷的位置和数量具有不可预见性, 这给其成因研判造成了困难。

采用 X 射线衍射、红外光谱以及热分析-红外光谱联用相结合的多种光谱法, 针对尿素脱硝工艺所制备的表面缺陷陶瓷板与氨水脱硝工艺所制备的无缺陷合格陶瓷板所用的两种坯料, 依据产品与坯料的可追溯关系并采用连续取样方式, 进行多种光谱分析, 进而研判缺陷成因, 以期对坯料质量做出预判, 对脱硝工艺提供改进方案, 从而达到控制坯料质量和提高成品率的目标。

1 实验部分

1.1 尿素脱硝及陶瓷板生产工艺

收稿日期: 2019-11-11, 修订日期: 2020-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51472152)资助

作者简介: 萧礼标, 1975 年生, 西安建筑科技大学材料科学与工程学院博士研究生 e-mail: 18927792288@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zhangdian@xauat.edu.cn

图 1 所示陶瓷板生成工艺在热风炉中以尿素脱硝替代氨水脱硝制备坯料和陶瓷板,其他工艺保持不变。

1.2 陶瓷板坯料的化学成分

陶瓷板坯料的主要配料为石英、高岭土和长石。此外,配料中还加入了 1.5 Wt% 的水玻璃,其主要成分为硅酸钠

(Na_2SiO_3),水玻璃不仅具有结合作用,而且使泥浆呈碱性,保证湿法球磨浆料粘度低、固相含量高、流变性好、分散均匀稳定。对氨水脱硝的合格陶瓷板坯料以及尿素脱硝的表面缺陷陶瓷板坯料的化学组成进行分析,结果表明两者的化学成分差异无可分辨,具体化学组成见表 1。

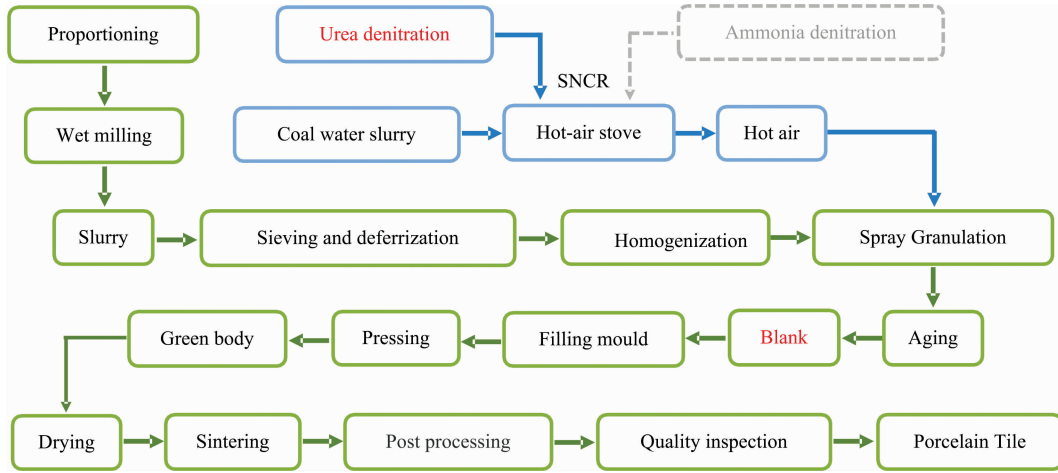


图 1 陶瓷板生产工艺流程图

Fig. 1 Manufacturing flow chart of porcelain tile

表 1 陶瓷板坯料的化学组成

Table 1 Chemical compositions of porcelain tile

Chemical Compositions	Content/(Wt. %)
SiO_2	67.34
Al_2O_3	24.12
Fe_2O_3	1.07
TiO_2	0.35
CaO	0.75
MgO	0.72
K_2O	2.73
Na_2O	2.92

1.3 陶瓷板表面的凹坑状缺陷

尿素脱硝的陶瓷板表面的凹坑状缺陷如图 2 所示,其直径约 2 mm。根据陶瓷气孔缺陷形成过程分析,该缺陷是烧成成熟阶段产生气体所致:坯体进入始熔阶段后,表面气孔被液相封闭,液相粘度高;在成熟阶段,坯体内残留气体未逸出或产气物质未充分分解时,就会产生气体且难以逸出,只能在局部区域聚集形成气泡;气泡冲出液相表面或陶瓷板烧成后冷却过程中气泡壁塌陷,最终形成表面的凹坑状缺陷。

1.4 试样的选取

据陶瓷板与其坯料的可追溯关系,分别对氨水脱硝的合格产品坯料(acceptable product blank for moulding, APB)以及尿素脱硝的凹坑状缺陷的不合格产品坯料(nonconforming product blank for moulding, NPB)连续取样,对两种坯料试样分别归集并各自均匀混合,采用四分法将两种坯料分别缩减至 1 kg,对其进行 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和热分析-红外联用(TGA-FTIR)测试分析。

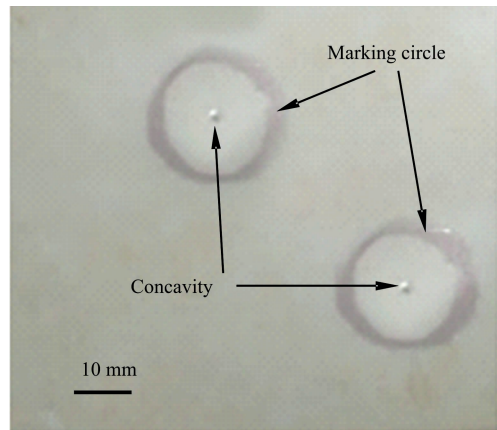


图 2 陶瓷板表面的凹坑状缺陷照片

Fig. 2 Photograph of concavity defects at porcelain tile surface

1.5 测试与表征

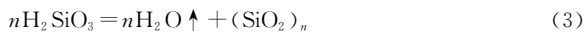
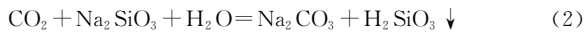
采用 D/max-2500 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)分析坯料物组组成,测试参数为:Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,40 kV,200 mA, $10^\circ \sim 80^\circ$,步长 0.02° ,速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用 VER-TEX70 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)采用 KBr 压片法检测坯料的红外光谱,分辨率 2 cm^{-1} 。采用 STA409PC 同步热分析仪-VERTEX70 红外光谱仪联用系统进行 TGA-FTIR 测试,检测试样受热过程所释放气体的红外吸收光谱以反映所发生的物理化学变化^[4]。测试条件模拟瓷板烧成热工工艺:空气气氛,常温 $\sim 1250^\circ\text{C}$,升温速率 $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 凹坑状缺陷的成因预判

按图 1 所示流程生产陶瓷板,除两种脱硝工艺之外其他工艺完全相同,图 2 所示陶瓷板表面的凹坑状缺陷仅在尿素脱硝生产周期才发生,因此,该缺陷的成因极可能是尿素脱硝在坯料中带入了某种产气物质。

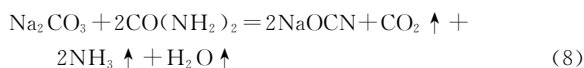
陶瓷板坯料配料时加入了 1.5 Wt% 的水玻璃,进入喷雾造粒塔的热风温度为 500~600 °C,料浆中的水玻璃与 CO₂ 含量极高的热烟气充分接触,以式(2)和式(3)的反应快速完成。对于氨水脱硝的 APB 坯料,式(2)生成的 Na₂CO₃ 存在于坯料之中。Na₂CO₃ 熔点为 851 °C,分解温度为 1 744 °C,而陶瓷板烧成温度约 1 200 °C,因此,坯料中的 Na₂CO₃ 在烧成过程中不分解。



然而,尿素脱硝的 NPB 坯料的情况有所不同。尿素在热风炉高温区与热烟气中的氮氧化物发生式(1)反应脱除氮氧化物。尿素在 160 °C 时会发生式(4)和式(5)反应,其分解产物为氨气(NH₃)和氰酸(HOCN, 结构式 H—O—C≡N)或异氰酸(HNCO, 结构式 H—N=C=O)^[5]。



HOCN 或 HNCO 可能在尿素脱硝过程中与配料中 Na₂SiO₃ 反应生成钠盐。式(4)生成的 HOCN 既可 Na₂SiO₃ 直接发生式(6)反应,又可与式(2)生成的 Na₂CO₃, 在 300~500 °C 发生式(7)反应。同时,式(2)所生成的 Na₂CO₃ 还可与残余 CO(NH₂)₂ 直接发生式(8)反应。这些反应的产物都有氰酸钠(NaOCN),其熔点 550 °C,它将保留在坯料中,并在陶瓷板烧成超过 700 °C 时发生式(9)反应,逐渐分解生成氰化钠(Na₂CN₂)与 CO₂ 气体^[6]。还应指出,尿素颗粒尺寸及分布均匀性、喷雾造粒温度和速度都将影响尿素分解程度,当尿素分解不完全或在局部区域冷凝时,将其混入坯料并在坯料受热时参与反应。



根据上述对坯料制备及其受热过程中反应的预判, NPB 坯料与 APB 坯料相比,在受热过程特别是中高温阶段,可能发生氰酸盐分解反应并释放额外 CO₂ 气体;当坯体进入始熔阶段后,表面气孔被高粘度液相封闭,坯料持续分解的气体难以逸出而形成气泡,这可能是陶瓷板表面凹坑状缺陷的成因。

2.2 成型用坯料 XRD 对比分析

APB 和 NPB 两坯料的 XRD 谱如图 3 所示,两者主相物相组成相同,包括石英、高岭石、钠长石和伊利石,且衍射峰相对强度也无显著差别,说明各相含量非常接近。然而,

两坯料的衍射谱线存在细小差异: NPB 在低角度区域(如图 3 中虚线圈定区域)的 13.92° 和 17.83° 出现两个明显的衍射峰,这表明 NPB 坯料内出现了与 APB 坯料不同的物相。由于强度弱,难以准确判定该峰所属物相,其中 17.80° 的衍射峰与 NaOCN(PDF #: 44-0770)在 17.63° 的衍射峰角度接近,符合 2.1 中的分析, NPB 坯料中很可能存在 NaOCN。

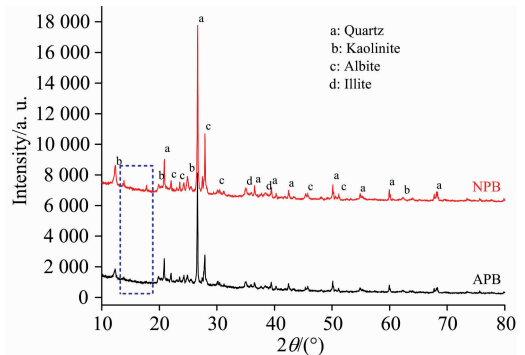


图 3 合格和不合格坯料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of APB and NPB blanks

2.3 成型用坯料 FTIR 测试对比分析

APB 和 NPB 两坯料红外吸收光谱(图 4)相似:在 400~800 cm⁻¹ 范围内为石英和长石的吸收峰,990~1 038 cm⁻¹ 为长石的吸收峰,1 080~1 170 cm⁻¹ 为石英的吸收峰,3 624 和 3 700 cm⁻¹ 为高岭石的吸收峰^[7]。然而,在 1 200~3 400 cm⁻¹ 的平坦区域内, NPB 的谱线出现较弱的新吸收峰:2 226 cm⁻¹ 为 —N=C=O 的典型红外吸收峰,2 361 cm⁻¹ 处于叁键和累积双键伸缩振动区域 2 400~2 100 cm⁻¹ 内,可能与 —O—C≡N 有关。两坯料的红外吸收光谱及其 XRD 谱线的细小差异相互印证,表明 NPB 坯料中极可能存在 NaOCN 等氰酸盐或异氰酸盐。

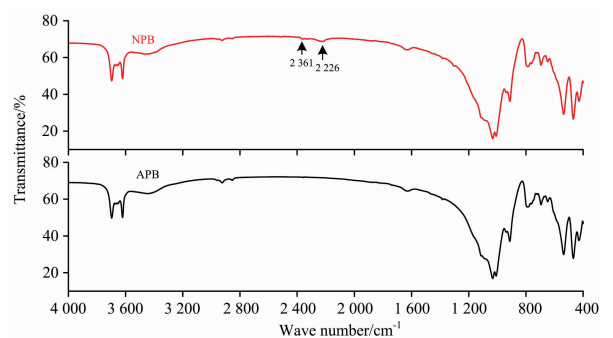


图 4 合格和不合格坯料的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of APB and NPB blanks

2.4 坯料 TGA-FTIR 测试分析

2.4.1 坯料的红外分析 3D 图的建立

陶瓷板坯料的粘土、长石及石英矿物原料含少量有机物及碳酸盐和硫酸盐^[8],坯料从室温到 1 200 °C 左右的烧成过程中会发生多个单一反应,包括有机物质氧化、碳酸盐分解、高岭石脱水, NPB 坯料还可能存在 NaOCN 分解和残余尿素分解等。常规热重分析结果为多个反应的叠加,无法体

现坯料复杂反应过程的单一反应特征。采用 TGA-FTIR 联用技术对 APB 和 NPB 坯料受热逸出气体进行识别,能解析坯料受热过程中的复杂反应。根据 APB 和 NPB 坯料的 TGA-FTIR 测试结果建立图 5 所示温度-波数-吸收的 3D 图。由图 5(a,b) 分别可见, APB 和 NPB 坯料的特征吸收峰的波

数即所释放气体的种类大致相同:最显著的吸收峰均归属于 CO_2 和 H_2O , 其吸收峰的强度变化反映出其流量随温度升高而升高。两坯料的 3D 图谱也存在显著区别: NPB 的 CO_2 吸收峰的强度变化反映出其流量远高于 APB, 并且在 310, 580 和 1 250 $^\circ\text{C}$ 附近出现极大值。

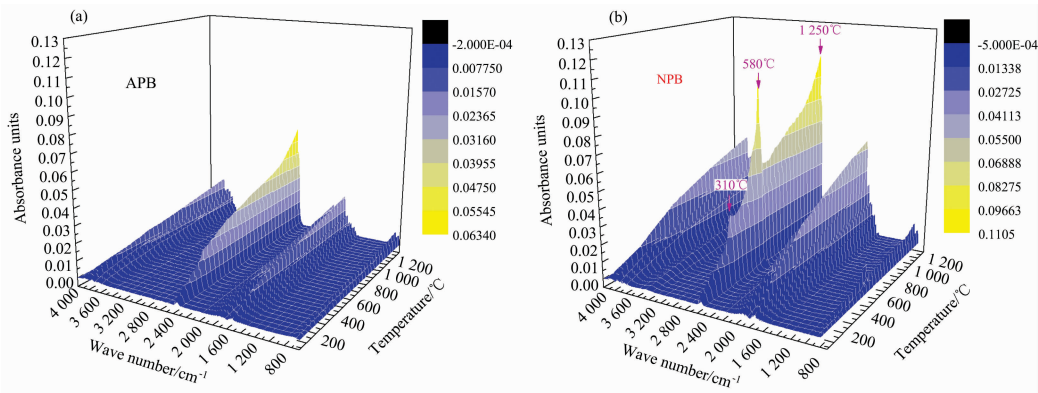


图 5 坯料的 TGA-FTIR 3D 图

(a): 合格产品; (b): 不合格产品

Fig. 5 TGA-FTIR 3D images of blanks

(a): APB; (b): NPB

2.4.2 2D 特征红外吸收光谱解析

为准确解析 APB 和 NPB 两坯料特征峰,在 3D 图中提取出 310, 580 和 1 250 $^\circ\text{C}$ 三个特征温度附近的波数-吸收 2D 图谱(图 6)。由库谱检索知两坯料都出现 CO_2 和 H_2O 特征吸收峰, CO_2 的吸收峰位于 666, 2 334, 2 360, 3 596 和 3 734 cm^{-1} , H_2O 的吸收峰位于 1 508, 1 700, 3 660, 3 734 和 3 846 cm^{-1} , 两者在 3 500 cm^{-1} 以上的区域存在交叠。然而,与 APB 不同, NPB 的 580 $^\circ\text{C}$ 谱中出现较弱的 NH_3 和

HNCO 的特征峰, 分别位于 960 和 2 241 cm^{-1} 处。此外, NPB 坯料在全温度的谱线中在 3 240 cm^{-1} 处存在未知的 X 峰, 其波数与 ν_{NH} 较一致, 可能归属于胺类物质; 而 APB 坯料在全温度内均未出现 X 峰, 这从侧面印证了 X 与 ν_{NH} 的联系。综合 XRD, FTIR 及 TGA-FTIR 的结果, NPB 坯料在受热过程中确实存在式(2)至式(9)的反应, 所生成的 NaOCN 在陶瓷板坯体烧成时发生分解释放额外的 CO_2 。

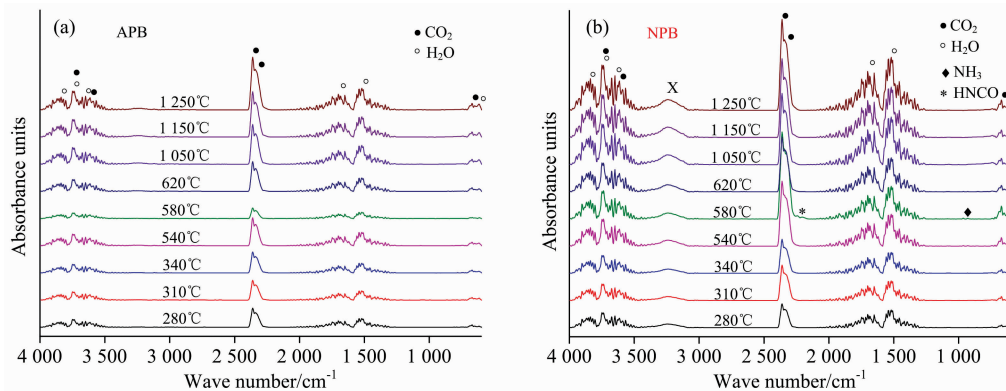


图 6 APB 和 NPB 坯料热分解气体的吸收-波数 2D 特征 FTIR 图谱

(a): 合格产品; (b): 不合格产品

Fig. 6 2D characteristic FTIR spectra of Absorbance-Wave number of gaseous species during thermolysis of blanks

(a): APB; (b): NPB

2.4.3 单一反应过程的分离识别

基于波数-吸收的 2D 特征谱的解析,从 3D 图谱中提取气体产物的特征吸收峰的温度-吸收 2D 图谱,可以确定单一反应的温度范围,从而在复杂反应过程中分离识别单一反

应。由两坯料的 CO_2 , H_2O , HNCO 和 NH_3 的吸收-温度 2D 图 7(a,b) 可见, APB(a) 和 NPB(b) 在受热所释放的主要气体都是 CO_2 和 H_2O , 释放量都在全温度范围随着坯料温度的升高而增大。然而, HNCO 和 NH_3 仅在 NPB 受热的特

定温度才出现峰值, APB 受热时未出现明显的 H₂CO 和 NH₃ 的吸收峰。显然, NPB 比 APB 所释放的气体量大得多。APB 在 270 °C 时 CO₂ 释放量增大, 这归因于有机物氧化分解; 270~1 050 °C 内 CO₂ 的释放速率保持在较低水平, 其释

放量随温度升高逐渐增大, 主要源于原料中碳酸盐等热分解; 1 050~1 250 °C 的碳酸盐加速分解, CO₂ 释放速率提高。APB 在 520 °C 时高岭石开始脱去结构水, H₂O 释放量出现极大值, 随后烧成过程中 H₂O 缓慢释放。

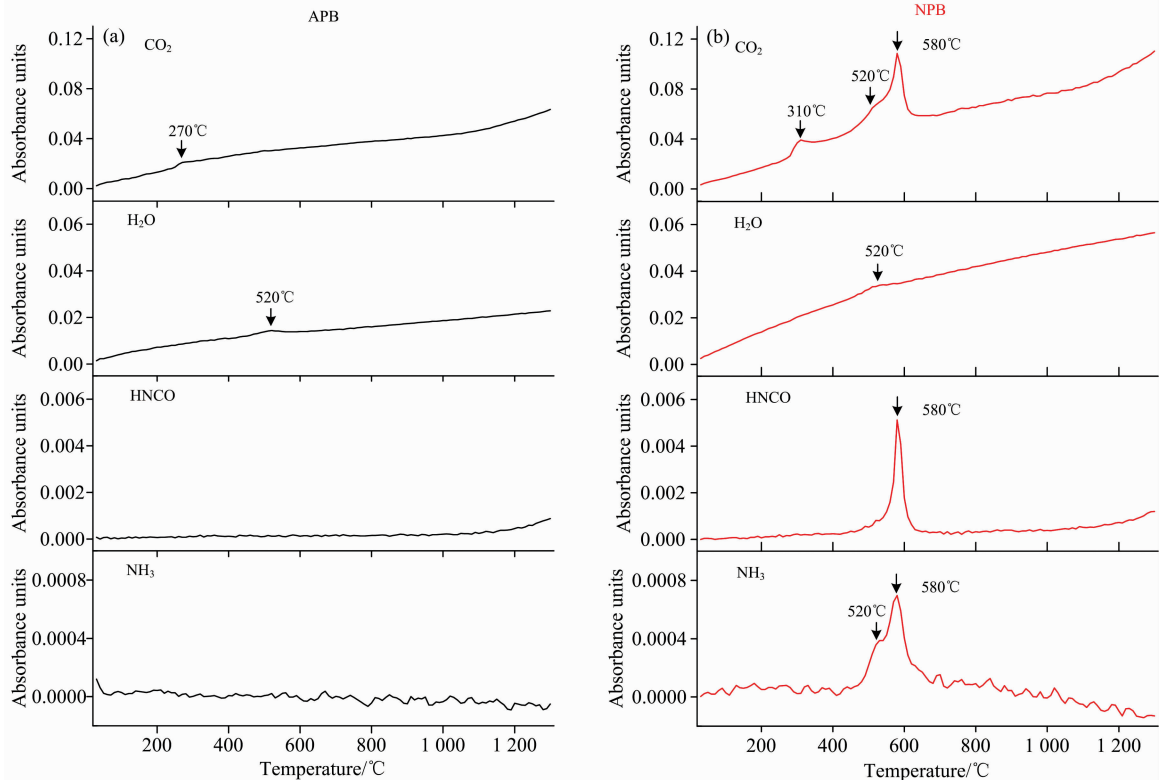


图 7 APB 和 NPB 坯料热分解气体的吸收-温度 2D 特征 FTIR 图

(a): 合格产品; (b): 不合格产品

Fig. 7 2D characteristic FTIR spectra of absorbance-temperature of gaseous species during thermolysis of blanks

(a): APB; (b): NPB

NPB 坯料的 CO₂ 释放量在 310 °C 出现极大值, 比 APB 坯料 CO₂ 的快速释放温度(270 °C)有所滞后, 可见除了坯料中有机物氧化产生 CO₂ 外, NPB 在该温度附近还存在额外 CO₂ 来源。由于 NaCNO 分解温度超过 500 °C, 额外的 CO₂ 不应源于式(9)反应, 则很可能是 NPB 中残余 Na₂CO₃ 与 HNCO 或尿素反应, 发生式(7)或式(8)反应所致。CO₂ 释放量在 520 °C 较快增大, 这与 H₂O 和 NH₃ 的释放量增大的特征温度一致, 很可能起因于同时释放 CO₂, H₂O 和 NH₃ 的分解反应(8)。由此可见 310 °C 额外的 CO₂ 应为式(7)反应引起。NPB 的 CO₂ 释放量在 580 °C 出现极大值且 CO₂ 释放速率达到最大值, 同时, HNCO 和 NH₃ 也出现峰值。由于式(4)至式(9)反应中, 无单一反应同时释放 HNCO, NH₃ 和 CO₂, 因而 580 °C 可能同时发生式(4)至式(9)中的多个关联分解反应, 比如坯料残存尿素时, 式(4)和式(8)都发生, 而式(4)反应又促进了式(7)反应, 导致 580 °C 附近 CO₂, HNCO 和 NH₃ 同时出现峰值。NPB 的 CO₂ 释放量在 580 °C 后快速回落, 随后又随温度升高逐渐增大, 其释放量远高于 APB 的释放量, 由此可见, 温度超过 580 °C 后, NPB 除了碳酸盐的逐步分解之外, 额外的 CO₂ 量应当来自于式(9)所示

NaOCN 高温下的持续分解。

2.4.4 气体总流量

根据图 7(a,b)各气体特征吸收的强度建立释放气体流量随温度的变化, 可得出释放气体总流量随温度的变化规律, 如图 8 所示。NPB 在 278 和 583 °C 气体释放峰值主要是

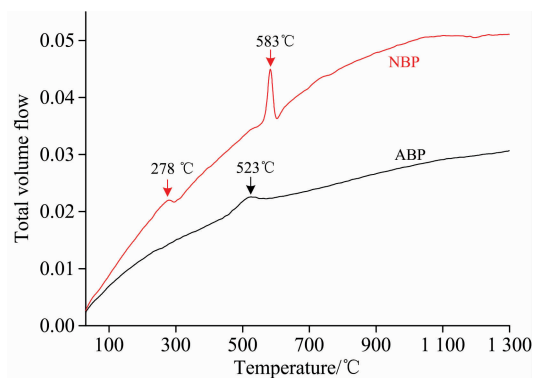


图 8 APB 和 NPB 坯料热分解释放气体总流量图

Fig. 8 Total volume flow of gaseous species during thermolysis of APB and NPB blanks

CO₂ 大量释放引起的, 而 APB 在 523 °C 的峰值主要是 H₂O 的大量释放所致。NPB 释放气体总流量明显高于 APB, 且在陶瓷板烧成成熟的高温阶段, 仍然持续释放大量气体, 这正是产生气泡并最终导致陶瓷板表面凹坑状缺陷的根源。

2.5 凹坑状缺陷的成因及解决方案

由以上分析可知, 在配方相同、工艺相同的条件下, NPB 坯料所成型的陶瓷板坯体的气体释放量, 尤其是 CO₂ 气体量远高于 APB 坯料。APB 中水玻璃所引入的 Na₂O 是以 Na₂CO₃ 形式存在, Na₂CO₃ 在整个加热过程中不分解, 坯体受热所释放的气体主要来自于有机物质氧化、碳酸盐分解、高岭石脱去结构水产生的 CO₂ 和 H₂O。NPB 中水玻璃所引入的 Na₂O 在喷雾造粒塔中与热风和残余尿素发生一系列反应, 生成 NaOCN 并存在于坯料之中, NaOCN 在中高温下将分解产生 CO₂。因此, NPB 在受热时除发生与 APB 类似的反应而释放 CO₂ 和 H₂O 之外, 坯料中 NaOCN 的分解造成了额外且显著的 CO₂ 释放。

对于 NPB 坯料所成型的陶瓷板坯体, 其在烧成过程释放的主要气体是 CO₂, H₂O, HNCO 和 NH₃。HNCO 和 NH₃ 的释放量很小, 且在 580 °C 的中温阶段已经基本释放完全, 此时坯料烧结过程未形成液相, 气体将逸出坯体而不产生气泡。在烧成过程中, CO₂ 是坯体所释放气体的主要部分: 低温阶段, 其来源主要是有机物分解; 中温阶段, 其主要来自于 Na₂CO₃ 与新生 HNCO 或残余尿素反应; 高温阶段, 其主要来自于 NaOCN 分解。NaOCN 是造成坯体在高温阶段 CO₂ 气体释放量持续增加并达到最大值的主因。在烧成成熟的高温阶段内, 陶瓷板坯体内形成大量高温液相, 其表面气孔封闭, 但其内部残余的 NaOCN 持续分解并释放过量 CO₂, 气体无法排出坯体而在液相中的聚集形成气泡; 在烧成后的冷却过程中, 陶瓷板表面的气泡破裂或塌陷, 最终形成了凹坑状缺陷。

综上所述, 尿素脱硝制备的 NPB 坯料中出现的 NaCNO 是陶瓷板烧成时释放过量气体并引起陶瓷板表面凹坑状缺陷的根源。因此, 解决凹坑状缺陷的关键是大幅减少或避免坯

料中 NaCNO 的生成和尿素的残余。热风炉脱硝中尿素分布的均匀性、喷雾造粒的温度和速度等因素都将影响尿素的分解程度以及坯料内尿素和 NaOCN 的含量。因而, 通过调控这些因素, 比如改善尿素还原剂分布均匀性, 提高脱硝温度, 避免局部区域尿素冷凝, 降低喷雾造粒的给料速度等, 可以减少和避免尿素和 NaOCN 混入坯料, 从而消除凹坑状外观缺陷, 提高产品合格率。

此外, 采用 XRD, FTIR, TGA-FTIR 光谱以及 TG 等相结合的方法, 以 XRD 是否出现 NaOCN 特征衍射峰、FTIR 是否检出氰酸根、TGA-FTIR 是否出现 HNCO 气体以及热重的变化量等为指标, 可以定性地判定坯料中是否存在氰酸及其盐类, 实现对坯料质量的预判和陶瓷板成品率的提高。

3 结 论

(1) 采用尿素还原剂 SNCR 脱硝工艺制备的陶瓷板表面出现凹坑状缺陷的原因涉及复杂的反应过程。坯料配料中加入的水玻璃与热烟气中的 CO₂ 气体快速反应生成了 Na₂CO₃, 尿素还原剂分解产生了 HOCN 和 HNCO, Na₂CO₃ 与 HOCN 和 HNCO 反应生成 NaOCN 并混入坯料及其所成型的陶瓷板坯体之中。陶瓷板高温烧成阶段, NaOCN 持续发生分解并释放大量 CO₂ 气体, 陶瓷板坯体生成大量液相, 表面气孔封闭, 气体无法排出而集聚成气泡, 随后冷却过程中气泡破裂塌陷, 最终形成了陶瓷板表面凹坑状缺陷。

(2) HOCN 和 HNCO 及其盐类产物是坯料中温和高温阶段 CO₂ 气体释放量增大的根源。通过控制尿素还原剂分布的均匀性、提高脱硝温度、降低喷雾造粒的速度等措施, 能减少 NaOCN 生成量和尿素残余量, 从而提高陶瓷板成品率。

(3) 通过坯料的 XRD, FTIR, TGA-FTIR 等多种光谱相结合的方法, 以 NaOCN 衍射峰、氰酸根和 HNCO 气体的红外吸收峰为特征指标, 可以定性预判坯料质量以提高成品率。

References

- [1] Lee Gang-Woo, Shon Byung-Hyun, Yoo Jeong-Gun. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(4): 457.
- [2] Muhammad Ayoub, Muhammad Faisal Irfan, Kyung-Seun Yo. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(10): 3083.
- [3] Chen H, Chen D Z, Fan S. *Chemosphere*, 2016, 161: 208.
- [4] CHENG Si-meng, JIU Shao-wu, LI Hui, et al(成思萌, 酒少武, 李 辉, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(9): 2730.
- [5] Schaber P M, Colson J, Higgins S, et al. *Thermochimica Acta*, 2004, 424(1): 131.
- [6] Sarr A. *Forensic Science International*, 2005, 153(2): 125.
- [7] PENG Wen-shi(彭文世). *Infrared Spectrum of Mineral(矿物红外光谱图集)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1982.
- [8] Correia S L, Hotza D, Segadaes A M. *Ceramics International*, 2004, 30(6): 917.

Understanding the Complicated Causes of Concavity Defect at Porcelain Tile Surface *via* Multispectroscopy Approach

XIAO Li-biao^{1,3}, ZHANG Dian^{1*}, XUE Qun-hu^{1,3}, HUANG Jian-feng²

1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China

3. Xu Delong Academician Workstations of Monalisa Group, Foshan 528211, China

Abstract The concavity defects frequently appear at the surface of porcelain tile produced with the blank *via* SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) denitrification using urea reductant. The general chemical analysis of the blank cannot judge the causes of the defects. A multispectroscopy approach combining XRD, FTIR, TGA-FTIR adopted in this study reveals the forming mechanisms of the concavity. The results demonstrate that the blank denitrification by urea and that by ammonia mainly release CO₂ and H₂O during heating. However, the former release not only much gases than the latter but it can release HNCO and NH₃. The residual urea in the blank could augment the gas flow further. The blank denitrification by urea contains cyanic acid, isocyanic acid and their salts, which could decompose beyond 500 °C and release additional CO₂. In the high temperature stage of sintering, the massive liquid is formed and seals the surface pore of the body. The cyanate and isocyanate in the blank decompose continuously and produce excessive gases, which cannot escape from the body and congregates to be bubbles in the liquid. During the cooling stage after sintering, the bubbles break or collapse, resulting in a concavity at the surface of porcelain tile. Using the multispectroscopy approach and adopting characteristic parameters such as the peak of sodium cyanate at 17.80° in XRD pattern, absorbance peak of cyanate radical at 2 226 cm⁻¹ in FTIR spectrum and absorbance peak of gaseous cyanic acid at 2 241 cm⁻¹ in TGA-FTIR spectrum as the criterion, the quality of the blank could be valued previously and thus the porcelain tile yield could be promoted.

Keywords Porcelain tile; Concavity defects; Urea denitrification; Blank; Multi-spectroscopy

(Received Nov. 11, 2019; accepted Mar. 22, 2020)

* Corresponding author