

低温无底釉搪瓷涂层制备及性能研究

吴静沛, 卢建树

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014)

摘要: **目的** 制备一种低温一次烧成搪瓷涂料, 并研究其性能。 **方法** 调整搪瓷配方中耐火与助熔化合物的配比, 细化搪瓷粉体粒度, 采用低温长烧工艺制备搪瓷涂料。通过 SEM 观察瓷层的微观结合形貌, 考察密着性能, 最后通过柠檬酸溶液处理测试其耐酸性能。 **结果** 最佳烧成工艺参数为: 烧成温度 780 ℃, 烧结时间 8 min。 **结论** 涂料密着性能良好, 耐酸性能良好, 在保证低温烧成的情况下, 搪瓷涂料具备其他良好的性能。

关键词: 搪瓷涂层; 低温; 密着性能; 耐酸; 烧成工艺

中图分类号: TG174.452

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0130-05

Preparation and Performance Study of Low Firing Non-engobe Enamel Coating

WU Jing-pei, LU Jian-shu

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

ABSTRACT: **Objective** To develop a kind of low firing non-engobe enamel and study its performance. **Methods** The ratio of flux-ible and refractory compound was adjusted, the particle size of enamel powder was refined and the enamel coating was prepared using low-temperature long-time sintering technology. SEM was used to observe the morphology of the enamel coating and plain steel substrate to characterize its adherence. Finally, citric acid solution was used to test the acid resistance. **Results** The optimal parameters of enamel preparation were as follows: firing time 8 min, firing temperature 780 ℃. **Conclusion** This kind of enamel coating has good acid corrosion resistance and adherence between enamel coating and plain steel substrate. In the premise of low sintering temperature, the enamel coating also had other good performance.

KEY WORDS: enamel coating; low temperature; adherence performance; acid tolerance; sintering technology

搪瓷最初被人类用于物件的表面装饰, 发源于迈锡尼 (Mycenae, 1600-1300 B. C. E)^[1]。现代搪瓷具有抗冲击、耐磨损、耐腐蚀、高硬度、卫生美观、隔热等优良性能^[2], 广泛应用于制作各式容器和燃气轮机叶片^[3-5], 新兴的搪瓷产品包括搪瓷管道^[6]和建筑装饰平板^[7]。热喷涂、离子喷涂以及 SHS, Sol-Gel^[8-12]等多种搪瓷制备技术也处于不断发展中。

制约搪瓷性能的因素主要有搪瓷釉料的配比、搪瓷釉料的粒度、搪瓷浆液涂搪性能以及搪瓷的烧结工艺 (烧结温度、保温时间) 等^[13], 其中搪瓷的烧结温度有着重要的影响, 目前大多数搪瓷材料的烧成温度在 850 ℃ 左右^[14]。笔者采用烧成温度低于 800 ℃, 并一次涂搪烧成技术, 制备性能优良的搪瓷材料。

收稿日期: 2014-02-18; 修订日期: 2014-03-28

Received: 2014-02-18; Revised: 2014-03-28

作者简介: 吴静沛 (1987—), 男, 浙江淳安人, 硕士, 主要从事搪瓷涂层制备与研究。

Biography: WU Jing-pei (1987—), Male, from Chun'an, Zhejiang, Master, Research focus: preparation and performance study of enamel coating.

1 实验

1.1 工艺参数的选择

搪瓷的烧成温度可以通过式(1)推算。

$$T=\frac{w_{A1}y_{a1}+w_{A2}y_{a2}+\cdots+w_{An}y_{an}}{w_{B1}y_{b1}+w_{B2}y_{b2}+\cdots+w_{Bn}y_{bn}} \tag{1}$$

式中: T 为熔度值; $w_{A1},w_{A2},\cdots,w_{An}$ 为助熔材料的质量分数,%; $w_{B1},w_{B1},\cdots,w_{Bn}$ 为耐火材料的质量分数,%; $y_{a1},y_{a2},\cdots,y_{an}$ 为助熔材料的因素; $y_{b1},y_{b2},\cdots,y_{bn}$ 为耐火材料的因素^[16]。熔度越大,烧成温度越低,因此,需要适量增加碱性助熔剂的含量,同时减少耐火材料(主要是 SiO_2)^[17]。根据式(1),实验用釉料组分的熔度因数见表 1、表 2。

表 1 助熔化合物的熔度因数

Tab.1 The fusibility of fluxible compound

化合物	Na ₂ O	K ₂ O	CaF ₂	CaO	B ₂ O ₃	Na ₂ SiF ₆	Fe ₂ O ₃
熔度因数	1.0	1.0	1.0	0.56	1.25	0.78	0.76

表 2 耐火化合物的熔度因数

Tab.2 The fusibility of refractory compound

化合物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	NiO	CoO
熔度因数	1.0	3.0	1.0	0.5	0.7

CaO 既有助熔作用,也有耐火(阻燃)作用,且耐火作用强于助熔作用,CaF₂ 只有助熔作用,所以考虑用 CaF₂ 代替 CaO。Al₂O₃ 的耐火因数较大,不利于降低烧成温度,所以采用其他试剂来代替。最终确定的搪瓷配方见表 3。

表 3 搪瓷釉料组成

Tab.3 The chemical composition of enamel coating

成分	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaF ₂	Na ₂ O
质量分数/%	50~55	7~15	3~8	10~20
成分	K ₂ O	TiO ₂	NiO	CoO
质量分数/%	3~6	3~6	1~2	0.1~0.5

通过式(1)可以得到该配方的熔度为 0.83,查表 4 可知其烧成温度在 800~830℃ 之间。在搪瓷的制备过程中,可以通过细化釉料粉体的粒径、加入适当磨加物^[18-19]以及采用低温长烧工艺来进一步降低烧

成温度。

表 4 熔度与烧成温度对照

Tab.4 Comparison of meltability and firing temperature

熔度	1.0	0.9	0.8	0.7
烧成温度/℃	778	800	829	860

1.2 搪瓷制品的制备

搪瓷主要制备流程如图 1 所示,其中关于碳钢基体的酸洗预处理参考了王海燕等的研究^[19]。将配料均匀混合后,在 1200℃ 保温 40~60 min,水淬处理。干燥后球磨细化,按表 5 配方加入一定磨加物,再混合球磨 6~8 h,过 200 目筛后陈化 3 天,加入适量水,将浆料密度调整到 1.6 g/mL 左右,准备涂搪。将预处理的碳钢基底用湿法涂搪,120℃ 恒温 30 min,电炉烧结,保温时间分别为 3,5,8 min,温度分别为 750,780,810,850℃。

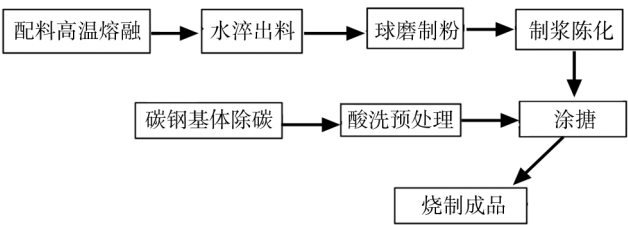


图 1 搪瓷制品的制备简易流程

Fig.1 Simple technological process of enamel product

表 5 搪瓷釉浆磨加化学物组成

Tab.5 The composition of mill addition

成分	搪瓷 熔块	粘土	硼砂	硝酸钠	水	其他 磨加物
相对质量	100	6	0.2	0.2	50	1

2 结果及分析

2.1 表面形貌

图 2 是不同温度下保温 5 min 的搪瓷层表面形貌。750℃ 时制备的搪瓷试样表面有一定的起伏度,瓷层内部存在细微缺陷;780℃ 时制备的搪瓷试样表面较为光滑,无明显凸起;810℃ 和 850℃ 时制备的搪瓷试样出现微小起皱和微斑。图 3 是 780℃ 保温 8 min 后的搪瓷层表面形貌。可以看出,瓷釉完全熔透

形成一体,内部裂纹几乎不见,涂层表面光泽度高。可以断定,该配方的最佳烧结温度为 780 ℃,保温时间为 8 min。

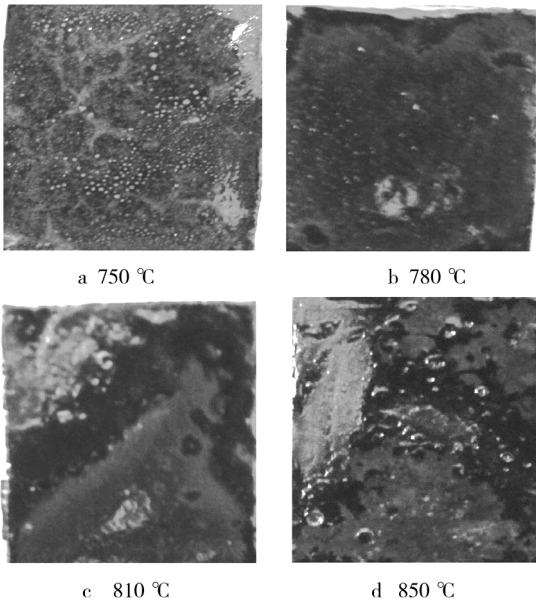


图 2 不同温度下保温 5 min 的搪瓷层表面形貌
Fig.2 The surface morphology of enamel layer after kept at different temperature for 5 minutes

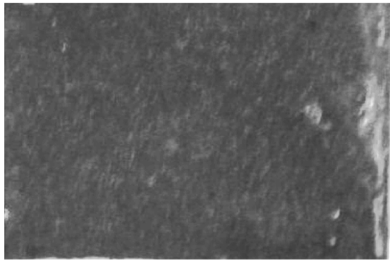


图 3 780 ℃保温 8 min 的搪瓷层表面形貌
Fig.3 The surface morphology of enamel layer after kept at 780 ℃ for 8 min

2.2 表面硬度

对试样搪瓷涂层表面进行硬度测试,载荷为 200 g,保持 10 s,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,750 ℃和 780 ℃条件下,随着保温时间的增加,涂层的硬度逐渐增加,并且采用同样的保温时间,780 ℃下的硬度要高于 750 ℃。这说明随着温度升高,保温时间的增加,搪瓷涂层中的气泡逸出,致密度也增加,使得硬度增加。810 ℃后,保温时间增加到 8 min 时,硬度有所下降,说明搪瓷涂层出现过烧现象。850 ℃,随着保温时间增加,硬度下降明显,说明该温度下过烧现象严重。

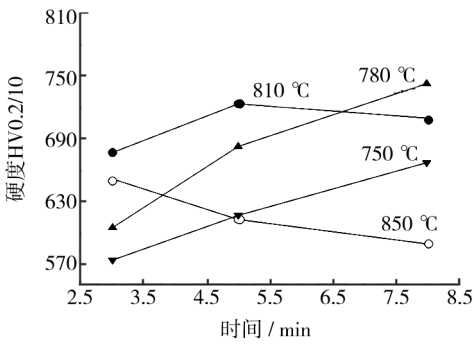


图 4 不同温度 and 不同保温时间下搪瓷涂层的维氏硬度
Fig.4 The Vickers-hardness of enamel layer at different temperature and after different temperature keeping time

2.3 密着性能

为了获得良好的密着性能,一般会在搪瓷组分中引入诸如 NiO 和 CoO 之类的密着剂^[20],甚至会对碳钢基体进行镀镍处理^[21]。本实验中采用的密着剂有 NiO 和 Fe₂O₃,同时使用可以达到良好的效果。

用日立公司的 Hitachi S-4700 型场发射扫描电子显微镜观察搪瓷层和碳钢基体的显微结合形貌,并进行元素分析。根据一般性判断,搪瓷层与基体的结合程度可以用两者界面长度与截面长度的比值 η 来表示。 η 越大,表示搪瓷层与碳钢基体结合界面的相对曲折度越高,两者的结合越紧密。

图 5 是搪瓷涂层与碳钢基体结合处的显微形貌,可见涂层与基体相互镶嵌,形成了啮状结构。一方面说明碳钢基体经过酸洗后,表面产生了一定细微的空洞,为釉料的熔入提供了“穴孔”;另一方面,在特定的烧成温度(780 ℃)下,釉料中含有的 NiO 与 Fe₂O₃ 促进了釉料与基体的相互熔入,已形成了良好的化学冶金结合。最终搪瓷层和碳钢基体形成良好的结合。

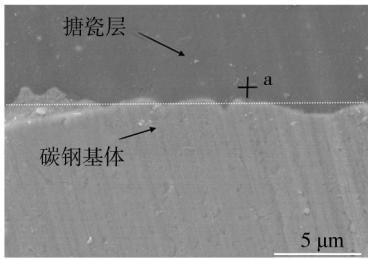


图 5 搪瓷涂层与碳钢基体横截面的显微形貌
Fig.5 Cross-sectional SEM micrographs of enamel coating/plain steel interface

对图 5 中搪瓷与碳钢基体界面上的 a 点进行能谱分析,结果显示此处存在微量的 Fe 元素,而在配方中并没有引入 Fe₂O₃。这说明 Fe 元素来自碳钢基体

向搪瓷层的熔融扩散,表明涂层与基体相互熔入产生了物理化学结合,形成了良好的结合强度。

2.4 搪瓷试样耐酸性能

根据《搪瓷耐室温柠檬酸侵蚀试验方法》,选取 3 片于 780 ℃ 烧结 8 min 的搪瓷试样进行搪瓷耐酸腐蚀性能的测试。

3 片搪瓷试样经过 100 g/L 的柠檬酸处理 15 min,冲洗擦干后,酸处理区与未处理区各角度目测无明显变化,可判定其耐酸性能为一级,耐酸性能良好。说明该配方中虽然引入了较多的硼砂,但是引入的少量辅助剂 Al₂O₃ 以及乳浊剂 TiO₂ 对耐酸性能产生了有利的影响。

2.5 耐温急变性结果分析

根据《搪瓷炊具耐温急变性测定方法》,进行耐温急变性测试。选取起始温度 300 ℃,放入炉内升温,每次预设升温 30 ℃,预设温度达到 350 ℃后,每次升温 20 ℃,在设定温度内保温 8 min,达到预设温度后,取出,立即投入冷水中 30 s,观察瓷层表面有无裂纹、脱瓷、碎裂等现象,若没有,继续重复以上步骤,提高预设温度,直到出现损坏为止。出现损坏的温度即为瓷层的热震温度。

耐温急变性见表 6。780 ℃ 恒温 8 min 制备的搪瓷试样热震温度为 435 ℃,表明该试样的搪瓷层与金属之间密着性良好。

表 6 搪瓷热震性实验结果
Tab.6 The result of the heat-resistance test of enamel

温度/ ℃	是否出现裂纹			
	1	2	3	4
300	无	无	无	无
330	无	无	无	无
360	无	无	无	无
380	无	无	无	无
400	无	无	无	无
420	无	无	出现	无
440	出现剥落	出现		出现

3 结论

1) 通过适当增加助熔化合物,同时减少部分耐火化合物的方法,延长烧结时间,有效降低了搪瓷涂

层的烧结温度。最佳工艺参数为:烧成温度 780 ℃,烧结时间 8 min。

2) 实验表明,搪瓷涂层的硬度随着温度的升高及保温时间的增加而增大,但温度过高后产生的过烧现象会严重降低其表面硬度。

3) 在配方中引入适量的密着剂 NiO 有助于搪瓷层和碳钢基体形成良好密着,有助于提升搪瓷的耐温急变性。

参考文献

[1] SCRINZI E,ROSSI S. The Aesthetic and Functional Properties of Enamel Coatings on Steel[J]. Materials and Design, 2010,31:4138—4146.

[2] WANG De-qing. Effect of Crystallization on the Property of Hard Enamel Coating on Steel Substrate [J]. Applied Surface Science,2009,255:4640—4645.

[3] 韩辉,李军,焦丽娟. 陶瓷-金属复合材料在防弹领域的应用研究[J]. 材料导报,2007,21(2):34—37.

HAN Hui,LI Jun,JIAO Li-juan. Study on the Application of Ceramic-Metal Composite Materials in Bulletproof Field [J]. Materials Review,2009,21(2):34—37.

[4] 钱惠春. 磨加纳米二氧化硅提高铸铁耐酸化学稳定性研究[J]. 上海应用技术学院学报,2007,7(1):45—48.

QIAN Hui-chun. A Study on Acid Resistance of Cast Iron Enamel by Milling Addition of SiO₂ Nano-powder[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology,2007,7(1):45—48.

[5] 王德庆,李翠娥. 高硬度耐热搪瓷的制备与性能[J]. 大连交通大学学报,2009,30(5):32—35.

WANG De-qing, LI Cui-e. Manufacturing and Performance of High-Hardness and Resistance to Heat of Enamel [J]. Journal of Dalian Jiaotong University,2009,30(5):32—35.

[6] 钱惠春. 节建筑装饰平板搪瓷的发展和应用[J]. 玻璃与搪瓷,2010,38(4):40—44.

QIAN Hui-chun. Development and Application of Architecture Decorating Enamel Panels[J]. Glass & Enamel,2010,38(4):40—44.

[7] 陈玉华,刘颖. 搪瓷(喷瓷)管道及其连接技术国内外研究现状[J]. 表面技术,2008,37(6):74—77.

CHEN Yu-hua,LIU Ying. Present Status of Researching on the Enameling (Sprayed Porcelain) Pipe and Its Joining Technology[J]. Surface Technology,2008,37(6):74—77.

[8] 黄传兵,杜令忠,刘伟. 等离子喷涂 CoCrAl-B₄C 涂层的微观结构与性能[J]. 表面技术,2012,41(3):1—4.

HUANG Chuan-bing,DU Ling-zhong,LIU Wei. Microstruc-

- ture and Properties of Plasma Sprayed CoCrAl-B₄C Coating [J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 1—4.
- [9] 周学杰, 张三平, 付志勇. 金属喷涂层在青海盐湖水中的腐蚀初探[J]. 装备环境工程, 2012, 9(3): 30—33.
ZHOU Xue-jie, ZHANG San-ping, FU Zhi-yong. The Preliminary Study of Metal Spraying Layer, Corrosion Resistance in Qinghai Salt Lake Water[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(3): 30—33.
- [10] 李朋, 李秉忠. 热喷涂铝涂层与玻璃结合机理的研究[J]. 装备环境工程, 2009, 6(2): 36—39.
LI Peng, LI Bing-zhong. Bonding Mechanism of Thermal Sprayed Aluminum Coating on Glass[J]. Equipment Environmental Engineering, 2009, 6(2): 36—39.
- [11] 王文焱, 卢高, 谢敬佩, 等. 溶胶凝胶法在钛表面制备钛/羟基磷灰石生物涂层[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 21—24.
WANG Wen-yan, LU Gao, XIE Jing-pei, et al. Sol-Gel Derived Titania/Hydroxyapatite Bioactive Layer on Titanium Substrate[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 21—24.
- [12] 温芳, 林涛, 刘祥庆. SHS 合成 TiC 粉对钛基涂层显微组织和硬度的影响[J]. 表面技术, 2011, 40(4): 30—33.
WEN Fang, LIN Tao, LIU Xiang-qing. Effect of SHS TiC Reinforced Fe on Microstructure and Hardness of Composite Coatings on Steel[J]. Surface Technology, 2011, 40(4): 30—33.
- [13] 冯春进, 杨俊, 崔浩然. 节能型搪瓷涂层烧成工艺及其性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 44—47.
YAN Chun-jin, YANG Jun, CUI Hao-ran. The Sintering Process and Performance Study on Energy-efficient Enamel Coating[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 44—47.
- [14] 李景学, 钱蕙春, 蒋伟忠. 低温搪瓷密着结构研究[J]. 上海应用技术学报, 2011, 11(2): 129—132.
LI Jing-xue, QIAN Hui-chun, JIANG Wei-zhong. Study of Low Temperature Enamel Adherence Structure[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology, 2011, 11(2): 129—132.
- [15] 手册编委会. 日用搪瓷手册[M]. 北京: 轻工业出版社, 1982.
Manual Editorial Board. Daily-use Porcelain Enamel Manual [M]. Beijing: Light Industry Press, 1982.
- [16] 邵规贤, 苟文彬. 搪瓷学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1983.
SHAO Gui-xian, GOU Wen-bin. Enamel[M]. Beijing: Light Industry Press, 1983.
- [17] JIANG Wei-zhong, WANG Ying, DAI Qi. Influence of the Superfine Crystal of Li₂Ni₈O₁₀ as Mill Addition on the Enamel Adherence[J]. Materials Letters, 2004, 58: 1611—1615.
- [18] 胡春和, 唐电. 添加稀土对瓷釉的影响[J]. 热处理, 2001(2): 16—19.
HU Chun-he, TANG Dian. Influence of RE-Addition on Glaze[J]. Heat Treatment, 2001(2): 16—19.
- [19] 王海燕, 程麟. 钢板处理工艺对搪瓷性能的影响[J]. 南京工业大学学报, 2008, 30(2): 90—93.
WANG Hai-yan, CHENG Lin. Effect of Treatment Techniques on Enamel's Properties[J]. Journal of Nanjing University, 2008, 30(2): 90—93.
- [20] LEILA S. Microstructure and Adherence of Cobalt Containing and Cobalt Free Enamels to Low Carbon Steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 458: 88—95.
- [21] YANG C. The Effects of a Nickel Oxide Precoat on the Gas Bubble Structures and Fish-scaling Resistance in Vitreous Enamels[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 366: 254—261.

(上接第 118 页)

- [13] 王建刚, 薛锐生, 贾梦秋, 等. 一种简单的碳微球制备方法及其电性能研究[J]. 电源技术, 2006, 30(9): 731—735.
WANG Jian-gang, XUE Rui-sheng, JIA Meng-qiu, et al. A Simple Preparation Method for Spherical Carbons and Study on Their Electrochemical Performance[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2006, 30(9): 731—735.
- [14] ZHENG X, KUANG Q, XU T, et al. Growth of Prussian Blue Microcubes under a Hydrothermal Condition: Possible Non-classical Crystallization by a Mesoscale Self-assembly[J]. Phys Chem C, 2007, 111: 4499—4502.
- [15] ITOH H, SUGIMOTO T. Synthesis of Monodispersed Magnetic Particles by the Gel-Sol Method and Their Magnetic Properties[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 132: 251—254.
- [16] SEVILLA M, FUERTES A B. The Production of Carbon Materials by Hydrothermal Carbonization of Cellulose[J]. Carbon, 2009, 47: 2281—2289.
- [17] 丁子上, 王民权. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
DING Zi-shang, WANG Min-quan. Physical Chemistry of Silicates [M]. Beijing: Chinese Architecture & Building Press, 1983.
- [18] WANG Q, CHEN L Q. Novel Spherical Microporous Carbon as Anode Material for Li-ion Batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 152/153: 43—50.