

远红外辐射黑瓷板研制及其性能研究

修大鹏, 许建华, 周吉学, 张素卿, 赵国辰

(齐鲁工业大学(山东省科学院) 山东省科学院新材料研究所, 山东 济南 250014)

摘要: 以提钒尾渣为主要原料制造的黑瓷远红外辐射板, 具有宽泛的烧结温度、突出的着色作用和优良的成瓷性能, 第四周期过渡金属氧化物的含量大于 80%, 辐射率高达 0.95, 经过 2 000 h、650 °C 加速老化试验, 辐射率无变化, 黑瓷板表面层不会脱落。通过扫描电镜对素坯板和黑瓷板的断口形貌和显微组织进行观察发现, 素坯板主要由钛铁矿、板钛铁矿和拉长石等矿物组成, 颗粒间呈机械混合状态, 黑瓷板由晶粒、玻璃体和气孔组成, 原料中大部分金属氧化物转移到晶粒中富集, 形成堇青石、锂辉石、锆英石等矿物, 被玻璃体紧密包围, 热冲击性优良, 化学稳定性好, 无毒无害无放射性, 是一种成本低、寿命长、效率高的远红外辐射体。

关键词: 远红外; 黑瓷板; 提钒尾渣; 辐射率

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.1104002

Research on development and its performance of far-infrared radiation black porcelain plate

Xiu Dapeng, Xu Jianhua, Zhou Jixue, Zhang Suqing, Zhao Guochen

(Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China)

Abstract: The black porcelain far-infrared radiation plate, which is made of vanadium slag, has a wide range of sintering temperature, extrusive coloring role and excellent ceramic performance. The content of transition metal oxide in the fourth cycle is more than 80%. The radiation rate was up to 0.95, and after 2 000 hours of 650 °C accelerated aging test, the radiation rate does not change, and the surface layer does not fall off. By SEM analysis on fracture morphology and microstructure, the blank plate was composed of ilmenite, board-ilmenite and anemousite, and the particles were mechanically mixed, and black porcelain plate was composed of grain, vitreous body and pore, and most metal oxide in raw material were enriched in the grain, and the formation of cordierite and spodumene, zircon and other minerals were surrounded by vitreous body, which has excellent chemical stability. Non-toxic, harmless, non-radioactive, was a kind of far-infrared radiant of low cost, long life, high efficiency.

Key words: far-infrared radiation; black porcelain plate; vanadium slag; radiation rate

收稿日期: 2018-06-13; 修订日期: 2018-07-17

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2016EMB11)

作者简介: 修大鹏(1981-), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事无机非金属材料的应用方面的研究。

Email: xiudapeng@126.com

0 引言

加热干燥工艺是工业生产中必不可少的重要环节,常规加热干燥方法所消耗的能源巨大,约占工业生产能源总消耗量的 10%^[1],辐射加热技术具有耗能低、效率高、投资小等特点,几十年来受到研究者的普遍重视^[2]。20 世纪 30 年代,美国首先将能够辐射近红外线的红外灯泡应用于汽车面漆的烘干^[3],到 60 年代出现了能够辐射中红外线的氧化镁管和碳化硅板等辐射体^[4],70 年代前后,研究人员发现,远红外线具有更好的加热效率,国内外纷纷展开对远红外辐射体的研究^[5],1974 年日本最早研制成功一种远红外辐射元件,世界工业从此进入远红外辐射加热时代^[6]。

远红外辐射体能否得到广泛应用,取决于它的材质、质量和寿命。目前国内外远红外辐射体主要采用涂层型,即在碳化硅、普通钢管或不锈钢等基体上涂敷远红外辐射涂料,涂层在常温条件下形成,中高温状态下容易老化脱落,导致辐射率衰减,影响辐射体寿命^[7]。根据黑体辐射理论,在常温状态下,普通材料的远红外辐射体很难产生足够强度的远红外线,需要借助瓷质材料等进行能量转换,将其所吸收的热量转化为远红外线辐射出来^[8]。瓷质材料与传统远红外

辐射体相比,具有辐射率高、化学稳定性好和使用寿命长等特点,因此,研发一种新型瓷质远红外辐射体成为当下科研工作者急需努力的研究方向。

1 远红外辐射材料

黑色物体具有高光热吸收率和高红外辐射率等特性,20 世纪末国内外主要使用第四周期过渡元素如 Co、Ni、Cr、Mn、V、Ti、Fe 等的金属氧化物,经合理搭配、复杂工艺混制的黑色色素制造远红外辐射涂料^[9],近年来部分科研人员尝试利用含铁量高的粘土加入氧化锰的方法制造远红外辐射涂料^[10],上述方法不仅造价成本高,烧成工艺难掌握,而且其耐热性和呈色稳定性难以控制。

炼钒钢铁企业排出的提钒尾渣是一种黑色粉末状废渣,研究发现,该废渣中包含大量的黑色金属氧化物,其中 Fe₂O₃、TiO₂、MnO₂、SiO₂、Al₂O₃ 的总含量超过 80%,对提钒尾渣进行烧制试验,其表现出宽范围的黑色呈色温度和烧结温度,具有很强的黑色着色作用和优良的成瓷性能,以提钒尾渣为主要原料可以制造纯黑色陶瓷材料,其红外发射率和吸收性能优良,适合作为红外辐射材料使用。提钒尾渣主要化学成分如表 1 所示。

表 1 提钒尾渣主要化学成分

Tab.1 Chemical components of vanadium slag

Composition	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Content	54-64.4	5.9-8.6	4.1-6.7	0.2-2.1	0.9-1.7	12.8-25	2.1-3.6	0.9-1.7	0.6-1.8	0.01-0.1	2.3-5.2

提钒尾渣具有出色的红外发射性能是因为炼钒钢铁企业为保证所生产钒盐的化学成分稳定,对原料和工艺进行了严格控制,从钒钛磁铁矿到提钒尾渣要经过粉碎混合、高温处理、富集浸取等复杂的工艺过程,很巧合地产出了第四周期金属化合物的总量高达 80%以上、比例搭配非常合理、化学成分比较稳定的工业废弃物—提钒尾渣。

2 黑瓷远红外辐射板

黑瓷远红外辐射板是在瓷质粘土原料中按一定的比例加入提钒尾渣,经球磨、过筛后加水配制黑色泥料,用真空挤出机挤制成型素坯,经修坯、干燥后,用辊道窑烧制成型为整体纯黑色的通孔板状陶瓷制

品,其结构如图 1 所示,在黑瓷板通孔内穿入常规电发热体,在侧面和背面覆盖耐高温无机保温隔热材

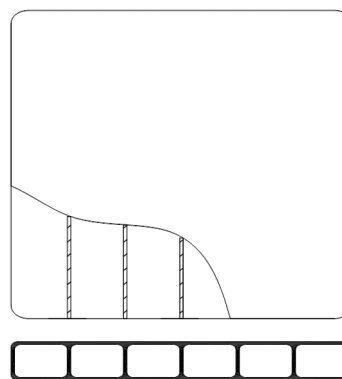


图 1 黑瓷远红外辐射板

Fig.1 Black porcelain far infrared radiation plate

料和金属外壳,则形成黑瓷远红外辐射器。

黑瓷远红外辐射板的生产工艺流程如图 2 所示。在用提钒尾渣和瓷质粘土原料配制黑色泥料前,需进行原料预处理,提钒尾渣需在窑炉中经过 20 min 预烧以减少烧成收缩,预烧温度 1 000 ℃左右,将预烧的提钒尾渣与粘土原料按配方过磅投放到球磨机中进行球磨细碎,8 h 进行除铁、过筛、配制泥料,将泥料陈腐一段时间后,即进入真空挤出机挤制成素坯阶段,经干燥、修坯后,送入辊道窑进行烧制,烧结温度范围为 1 100℃~1 200℃,烧结保温时间为 0.5~1 h。

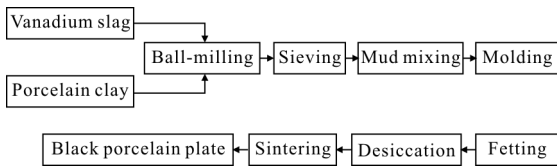


图 2 黑瓷板生产工艺流程图

Fig.2 Production process of black porcelain plate

3 黑瓷远红外辐射板的性能

配方制备是影响黑瓷板远红外辐射率的关键工艺,配方不同,其远红外辐射性能不同。制造黑瓷远红外辐射板的工艺配方范围为提钒尾渣:40%~70%,瓷质粘土:30%~60%,水玻璃:3%~5%。

3.1 辐射率测定

国家标准GB_T 4654-2008^[1]规定,远红外辐射体的辐射率 $\xi \geq 0.83$ 。经过对几十种黑瓷配方的电炉静态烧结实验得出,提钒尾渣、瓷质粘土和水玻璃按照 48:48:4 的配比制造的黑瓷板受热时发射远红外线效果最好,对辐射对象具有较广的适应性。不同配方的黑瓷远红外辐射板的法向全辐射率对比如表 2 所示。

采用 ZFS-1-ZFS-1 中温法向辐射率测量仪,按 NIM-06-03-2000 操作规范,测定黑瓷远红外辐射板的法向全辐射发射率,用标准黑体法向全辐射亮度比较方法进行测量,比较用红外辐射计响应波

表 2 不同配方黑瓷板的法向全辐射率对比

Tab.2 Radiance contrast of black porcelain plate in different formulations

Number	Black porcelain plate formula			Total radiation rate/ ξ		
	Vanadium slag	Porcelain clay	Water glass	Normal temperature	500 ℃	600 ℃
1#	48%	48%	4%	0.88-0.91	0.89-0.93	0.90-0.95
2#	62%	35%	5%	0.87-0.90	0.88-0.91	0.89-0.93
3#	40%	55%	3%	0.84-0.88	0.85-0.89	0.86-0.91
4#	55%	41%	4%	0.86-0.89	0.87-0.90	0.88-0.92

长范围为 2.5~25 μm ,样品温度为 500 ℃,量值可溯源到常温黑体辐射标准。测定表 2 中 1# 配方制造的黑瓷板在 500 ℃工作时的法向全辐射率曲线如图 3

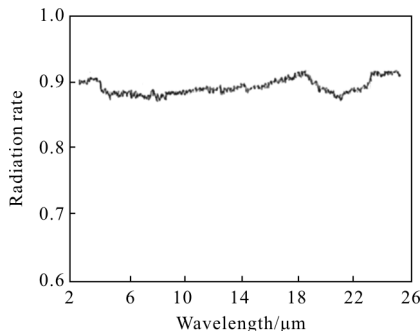


图 3 黑瓷板 500 ℃时的辐射率曲线

Fig.3 Radiance curve of black porcelain plate at 500 ℃

所示。从图 3 可以看出,500 ℃时黑瓷板由于表观辐射效应对热辐射呈现很强的光谱选择性,在 2.5 ~ 25 μm 波长范围均具有较高辐射率,辐射率表现比较稳定,辐射率高达 0.93。

3.2 衰减性试验

实践证明,涂层型红外辐射体的涂层易老化,辐射率易衰减,因此 GB_T 4654-2008 规定了辐射体辐射率衰减性的合格检验标准,即辐射体在 500 ℃左右的使用温度下连续工作 2 000 h 后,其辐射率 ≥ 0.80 。

文中采用加速老化实验来验证黑瓷远红外辐射板的辐射率衰减性,实验设备采用 RX3-60-9 箱式电阻炉。通常加速老化实验是将辐射体置于额定电

压 1.35 倍的条件下,连续通电加热 2 000 h 后,检测其法向全辐射率^[2]。对辐射材料来说,电压的增大体现为温度的提高,额定工作温度为 500 ℃的辐射体在 1.35 倍电压下的温度约为 650 ℃,将黑瓷板放在 650 ℃电炉中保持加热 2 000 h,经加速老化后测定其 500 ℃时的辐射率曲线如图 4 所示,其曲线走向与图 3 基本一致,未发生明显衰减,验证了其辐射率具有不随时间衰减的特性。

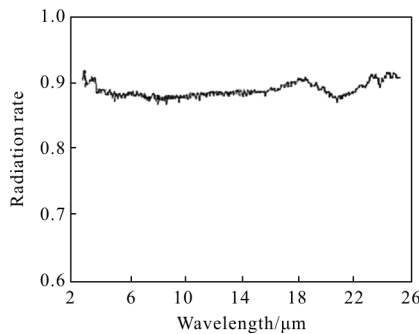


图 4 黑瓷板加速老化后 500 ℃时的辐射率曲线
Fig.4 Radiance curve of black porcelain plate at 500 ℃ after accelerated aging

3.3 稳定性试验

涂层型辐射体由于涂层与基体属于不同材质,热膨胀系数有一定的差别,受热状态下会产生内应力,导致涂层脱落、辐射率衰减。黑瓷辐射体是整体均匀一致的纯黑色陶瓷制品,无膨胀系数差别,不存在表面层脱落问题。采用两种模式对其进行冷热冲击实验验证:一是将黑瓷板放入 16 kW 高温箱式电阻炉中加热到 1 000 ℃并保温 30 min 迅速取出在 50~60 m/min 的风速下冷却至室温,连续反复试验三次;二是将黑瓷板放入上述电炉中加热到 1 000 ℃并保温 30 min,迅速放入 20 ℃的冷水中冲击,连续反复试验三次,这两种模式下,黑瓷板均不开裂不脱落不变色。

4 讨论与分析

影响黑瓷远红外辐射板辐射特性的因素主要有

辐射板配方、环境辐射温度等。以 1# 配方制造的素坯板和黑瓷板为例对其断面形貌和微观组织进行分析。用电子探针对黑瓷素坯进行成分分析,其断面微观形貌如图 5 所示,黑瓷板素坯主要由钛铁矿、板钛铁矿和拉长石等矿物颗粒组成,颗粒间呈机械混合状态。将黑瓷板手工切平、磨制抛光后在扫描电镜下观察其显微组织如图 6 所示,图 6 反映了黑瓷板烧制过程中晶相和玻璃相逐步形成的过程,烧结后的黑瓷板主要由晶粒、玻璃体和气孔组成,玻璃相占 50% 以上,原料中大部分金属氧化物在晶粒中富集,被玻璃相紧密包围,黑瓷板主要由钛铁矿、赤铁矿、堇青石、锆英石、β-锂辉石、斜顽辉石、硅酸铁、铁酸锂、氧化锰、硅酸锰等矿物组成。用电子探针对黑瓷微区化学成分进行定性分析,其化学成分构成如表 3 所示。从表 3 可以看出,晶相和玻璃相的化学成分与原料成分各不相同,表明原料在高温下经蒸

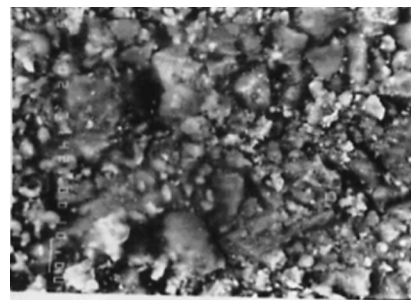


图 5 素坯板断面微观形貌图
Fig.5 Microstructure of blank plate section

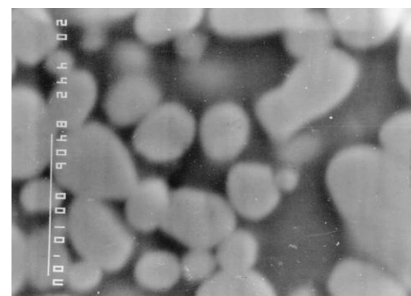


图 6 黑瓷板断面显微组织
Fig.6 Microstructure of black porcelain section

表 3 黑瓷板微区化学成分组成

Tab.3 Chemical composition of black porcelain micro-area

Composition	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	Zr ₂ O ₃
Glass phase	0.66%	16.7%	27.9%	0.15%	0.45%	0.07%	0.73%	1.94%	0.17%
Crystal phase	0.00	3.59%	4.9%	9.64%	0.91%	1.64%	4.33%	64.6%	0.00

发、凝聚、扩散传质、熔融、混合、液相反应等物理化学过程已发生了根本性的变化。

研究表明,有多种金属和非金属氧化物构成的陶瓷材料具有比有单一氧化物构成的陶瓷材料更高的比辐射率,经高温烧结产生新物质的陶瓷材料辐射效果更加显著。黑瓷辐射板中包含 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等大量的氧化物,具有较高的烧成温度, Fe_2O_3 和 MnO_2 经还原气氛高温处理后生成的 MnFe_2O_4 与堇青石形成了置换型固溶体,堇青石结构从有序结构向无序结构过渡,极大地改善了辐射性能。

在远红外波段范围,陶瓷材料的辐射特性受晶格振动影响,晶格振动对称性越低,其红外辐射性能越强,而降低晶格振动对称性的主要因素是晶格畸变。构成黑瓷辐射板的堇青石、锂辉石、锆英石等矿物均属于易引起晶格畸变的结构不紧密晶体,且是以离子键和共价键结合而成的高键能矿物,因此黑瓷辐射板具有较高的远红外辐射率、强度、硬度和热稳定性。

5 结 论

国内规模巨大的汽车业、家电涂装业、印刷印染业和食品业等长期以来关于远红外加热一直缺乏优质、低价、耐用的远红外辐射体,近些年来,随着精密陶瓷技术的进步,涌现出很多性能优良的陶瓷远红外辐射体。以工业废弃物—提钒尾渣为主要原料制造的黑瓷远红外辐射板,制造工艺简单,远红外辐射率高达 0.95,热效率比传统热源高 30%,辐射率不衰减,热稳定性优良,耐酸碱辐射性强,且成本低、寿命长、效率高,是一种极具推广价值的远红外辐射体。

参考文献:

[1] Pan Yongkang. Development of modern drying technology in China [J]. *General Purpose Machinery*, 2005 (8): 42-43.

(in Chinese)

[2] Zhao Yanling. Application and development of new drying technology [J]. *Science and Technology Information*, 2013 (4): 083. (in Chinese)

[3] Liu Jie, Meng Junping, Liang Jinsheng, et al. Effect of far infrared radiation ceramics containing rare earth additives on surface tension of water [J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(9): 25-30. (in Chinese)

[4] Liang Jinsheng, Wang Lijuan, Xu Gangke. Far infrared radiation property of rare earth mineral composite materials [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24 (1): 58-65. (in Chinese)

[5] Tanaka F, Verboven P, Scheerlinck N, et al. Nicolai. Investigation of far infrared radiation heating as an alternative technique for surface decontamination of strawberry [J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 79(2): 153-159.

[6] Rao Ri, Sun Guocai. Research and application of high performance infrared radiation ceramic materials [J]. *Journal of Geosciences*, 2004, 22(3): 321(in Chinese)

[7] Xia Dehong, Li Baoshan. The energy-saving technology of high emissivity coatings is applied under the condition of electric radiation heating [J]. *Industrial Heating*, 2002, 19 (3): 18-21. (in Chinese)

[8] Liu Weiliang, Luo Suming. The study of infrared ceramic powder and far infrared daily-use ceramics at ambient temperature [J]. *Journal of Ceramics*, 2002, 23(1): 14-17. (in Chinese)

[9] Jiang Xin, Dai Honglian. New technology of ceramic sintering [J]. *Ceramic Research*, 2001, 16(4): 25-28. (in Chinese)

[10] Li Shiguang. Application of high temperature far infrared radiation coatings in industrial furnaces [J]. *Applied Energy Technology*, 2017(8): 46-47. (in Chinese)

[11] GB/T 4654-2008, General specification for non-metallic substrates infrared radiant heaters [S]. 2008-06-30.

[12] Jin Fengxi. Drying mechanism of ceramic billet based on far infrared radiation characteristics [J]. *Chinese Ceramics*, 2009, 45(1): 4-7. (in Chinese)