

---

# 利用DZ原料研制高温窑具涂料

湖南省陶瓷研究所 陈海波 谢长生

中国科学院力学研究所 洪传玉

---

## 摘 要

利用锆英石经等离子处理而得的DZ原料,研制出一种由 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 和莫来石晶体组成的DZ涂料,用作窑具的保护层。由于这种涂料具有高温晶相稳定,导热系数较大,热膨胀系数较小,抗热震性强等优点,对提高窑具的使用寿命取得了显著的效果。

## 一、前言

目前,陶瓷工业使用的窑具品种较多诸如匣钵、垫托、棚板等,为了防止装烧的制品出现变形、粘瓷、粘口、落渣等缺陷,需在窑具外表上一层涂料作为保护层,不仅能提高装烧制品的质量,而且还有利于延长窑具的使用寿命。

窑具涂料的研究,许多陶瓷科研工作者曾作了不少的试验,并取得一定的成效。随着陶瓷工业的发展,为适应高级日用瓷的装烧,我所和建湘瓷厂于1989年研制成功碳化硅匣钵,并在几家瓷厂推广使用。实践证明,窑具质量的好坏,除取决于窑具的材质外,对窑具的涂料选择也极为重要。以高铝质或高硅质涂料用于碳化硅匣钵,一般只能使用几次或几十次就要重新涂刷,既浪费人

力物力,又影响产品质量,特别是用高铝质涂料无法解决SiC匣钵不受氧化的难题,而且会导致SiC匣钵外表鼓泡,影响匣钵使用寿命缩短。

为了提高SiC匣钵的质量,防止在烧瓷中SiC逐渐氧化。1989年,我们利用中国科学院力学研究所制成的DZ原料,开展了用于陶瓷行业高温窑具DZ涂料的研究。经过多次调整选择的最佳配方,在国光瓷厂四车间进行了一整车(474件),刷有DZ涂料的SiC匣钵装瓷考核,可以装烧60次以上,装烧产品无沾口、无灰砂、无吸烟。更可喜的是匣钵表面光滑,未出现冲泡、剥壳等现象,具有明显的经济效益与社会效益。

## 二、DZ原料制备及其物化性能

### (一)DZ原料制备原理

DZ原料是中国科学院力学研究所在国内首创的一种属于高技术领域的新材料。它是用锆英石为原料经等离子体处理而得的。锆英石主要成分是硅酸锆( $ZrSiO_4$ )由二氧化碳和二氧化硅以牢固的化学键结合而成。用常规的浸出工艺是无法使它们的化学键破坏,但从有关相图(图一)可知:

参加本试验工作的还有廖志坚、周宏林同志

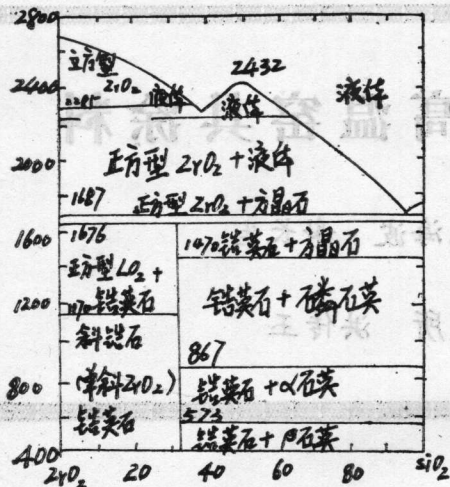


图1 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>体系相图

### DZ的化学组成

名称	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cu	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	合计
DZ	65.33	32.48	0.012	0.25	0.25	98.32

### (三)DZ的显微结构

从外观上看,DZ料中90%以上是颗粒,其粒度比原料粒度大,少量为形状不规则的烧结团块。我们对颗粒进行了光学显微和电子显微观察分析。其分析照片详见图二。

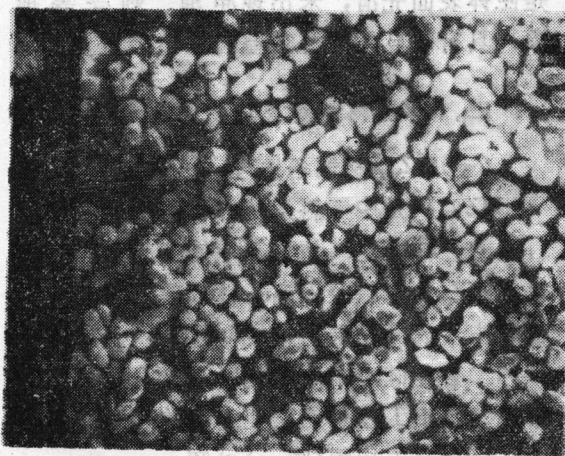
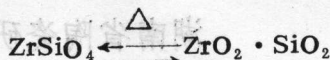


图2 DZ中I、II、III型颗粒扫描电镜照片×35

当锆英石加热到1676℃以上时,它开始以固态形式发生分解,当温度高于2700℃时它完全熔化解,分解反应是可逆的。如分解后迅速冷却,可防止逆反应发生。分解后的产物简称为DZ。化学反应方程为:



### (二)DZ料的物化性能:

外观呈白色,不透明微粒,白度60~70之间,稍加温后能与酸碱溶液反应。DZ内二氧化锆为单斜晶型,二氧化硅为无定型,晶粒为多孔结构,平均比重在3.5~4。其化学组成详见表一:

从图二观察发现,经等离子体分解的锆英石同时存在I、II、III型三种颗粒及少量SiO<sub>2</sub>球体。

I型颗粒——是完全没有分解的锆英石(如图3)为柱状晶体,两端面为四方双锥、黄褐色、透明体。

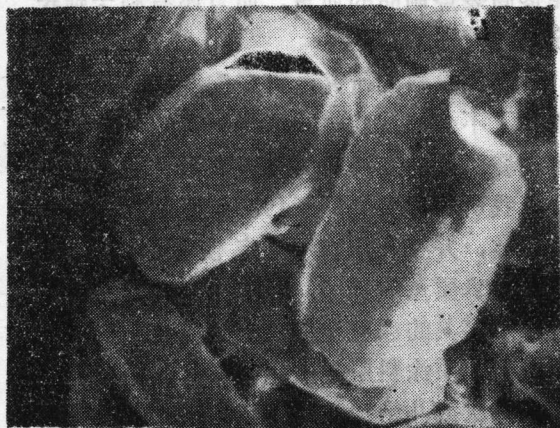


图3 锆英石外形扫描电镜照片×350

II型颗粒——是锆英石以固态形式发生部分或完全分解而形成的。白色、不透明或半透明。

III型颗粒是完全熔化分解的锆英石、白色、不透明体。

三种颗粒的比例，与用等离子处理时的加料速度有关。在正常加料速度下II、III型占95%以上，其中III型比例最大（占70%~80%）。加料速度越快，I、II型的比例越大。

由于II、III型颗粒尤其是III型颗粒的组成和显微结构不同，构成了DZ的独特性能，故我们着重对它们进行了研究。

#### 1、II型颗粒的组成和显微结构。

这种颗粒是锆英石在较低温度下未熔融时以固态形式发生部分或完全分解而成的，故仍保留着锆英石的外形（图4）。



图4 DZ中II型颗粒×200

用矿物学术语来说即生成了一种锆英石假晶型。分解反应开始在表面进行，然后向里扩展，部份分解的颗粒是半透明的，分解程度愈大，透明度愈小。完全分解的颗粒为不透明的白色体，没有任何熔化痕迹。这种颗粒的X-衍射分析表明其内的 $ZrO_2$ 完全是单斜晶型， $SiO_2$ 是无定型的。

#### 2、III型颗粒的组成和显微结构

它是完全熔化分解的锆英石，大多数在等离子体炉中自由降落变成球体或椭球体，少数形状不规则，（见图5），结构见图6、7。

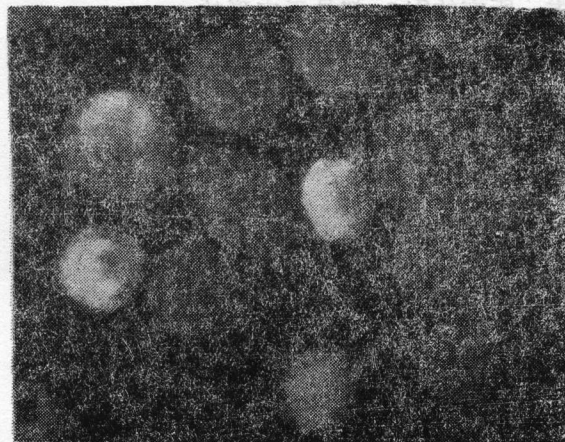


图5 DZ中III型颗粒结构扫描电镜照片×200

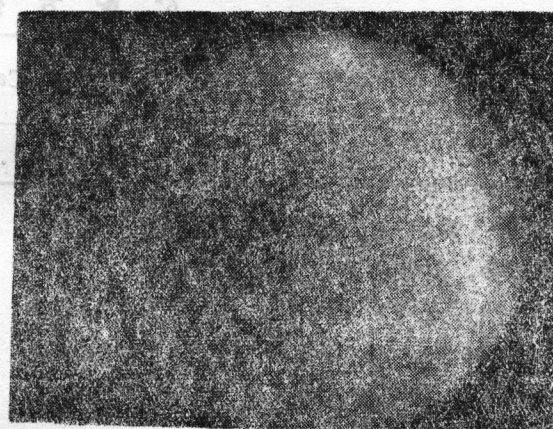


图6 III型颗粒结构扫描电镜照片×300

从图6和图7可看到分解后的锆英石 $ZrO_2$ 的多晶集合体，细小的单斜 $ZrO_2$ 像葵花状组成多边形结构， $ZrO_2$ 微粒间为无定形 $SiO_2$ ，图7表明在这种微粒内， $ZrO_2$ 具有放射纹理嵌布于 $SiO_2$ 中。图中黑色部份是 $SiO_2$ ，白色部份是 $ZrO_2$ 它们不能用任何方法分开。

#### 3、二氧化硅颗粒及包层

在锆英石热分解过程中，大部份 $SiO_2$ 被

熔化, 少部份被气化。熔化的 $\text{SiO}_2$ 在上述三种颗粒上形成无色包层, 也有部份单独形成 $\text{SiO}_2$ 球体, 气化的 $\text{SiO}_2$ 一部份随废气管道内及等离子体炉壁内形成非常细的白色粉末。所有的 $\text{SiO}_2$ 都是无定形的。

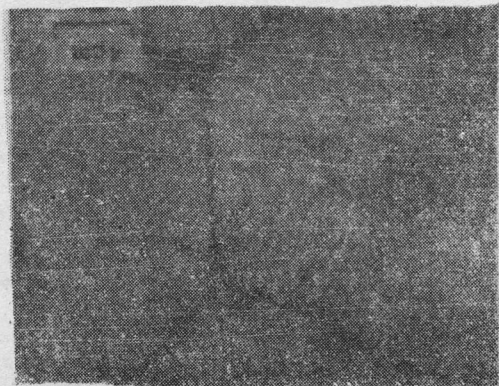


图 7 III型颗粒结构中的 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SiO}_2$ 扫描电镜照片

显微结构的研究表明, DZ料有特殊的显微结构, 这种结构使它既具有 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SiO}_2$ 机械混合的性质, 又有机械所达不到的特殊性能。

### 三、实验部分

#### (一) 试验方法

首先以DZ原料为主、加少量高铝骨料及结合粘土进行配方试验, 筛选出最佳配方的浆料涂刷于SiC匣钵表面。要求浆料吸附性强、耐火度高、耐磨性好。能保护窑具在使用过程中显示不沾瓷不沾口、不剥离、不落渣的功能。最佳6\*涂料配方的化学组成见表2

#### (二) 工艺过程

将配料装入球磨机内进行湿磨, 料: 球:

6\* 配方 化学组成

表 2

化验成份 试样	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	I·L
6*	52.99	6.65	0.29	1.13	0.44	0.32	0.3	32.81	5.39

水=1: 2: 0.8, 其细度过250目筛, 筛余小于10%, 料浆出磨过80目筛备用。

然后采用喷浆方法, 将料浆直接喷射在SiC匣钵表面上, 厚度控制0.3~0.6mm, 待涂料干燥, 即可装入制品送进隧道窑内烧成。

其烧成温度1410~1430℃, 推车时间27分钟, 烧成周期17~18小时, 还原气氛: CO浓度6~8%。

#### (三) 性能测试

涂料的主要物理性能测试结果见表3。

表 3

技术参数 产品名称	真 密 度 g/cm <sup>3</sup>	线膨胀系数( $\alpha$ ) 室温—990℃1/K	导热系数 w/m·k	热扩散率 w/m <sup>2</sup>	耐火度℃
6* 涂 料	3.43	$5.68 \times 10^{-6}$	室温 $\lambda = 2.4$ 870℃ $\lambda = 2.26$	室温 $\vartheta = 0.0116$ 870℃ $\vartheta = 0.007$	1680~1700℃

### 四、结果与讨论

(一)、从试验结果可知, 用6\*方涂料喷于SiC匣钵上可使用60次以上。匣钵表

面光滑平整, 不氧化鼓泡, 涂层既不沾瓷、也不剥离。其质量优于西德的高铝质涂料。

(二) 6\*涂料主要是以DZ原料为主制成。这种涂料在高温隧道窑中烧成可能发生

# 一次烧成高温锆白釉的试制

焦作市陶瓷一厂 刘启平 董国宝

## 前 言

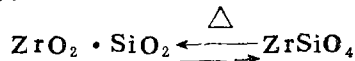
我厂是对美出口坩器的专业生产厂家,几年来我厂产品之所以能畅销国际市场,是因为它不仅具有普通瓷器的特点外,还具有更高的热稳定性和机械强度,能够适应国外的高温烘烤和机械化洗涤。但是,由于国际

市场的不断变化,外商对产品的要求也不断更新,对坩器的外观质量亦提出了新的标准。因此,为了适应国际市场的需要,我们对一次高温烧成锆白乳浊釉进行了试制,并且取得了初步成功,为坩器出口、多创外汇开辟了一条新的途径。

锆白釉是乳浊釉的一种,在基础釉中加

以下两种变化:

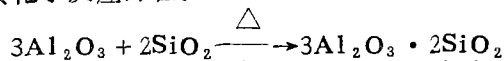
1、部份DZ原料再结合为硅酸锆,即前面所述的锆英石分解反应的逆反应。其反应式为:



这种逆反应的速度在1300~1450℃时达到最大。

2、在温度超过1000℃后,部份单斜的 $\text{ZrO}_2$ 转变为四方锥型的 $\text{ZrO}_2$ ,这种晶型在1900℃以下很稳定,故涂料耐磨性好。

3、在温度超过1000℃后部份无定形 $\text{SiO}_2$ 与涂料配方中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应生成莫来石,其化学反应方程:



随着温度升高,莫来石发育生长完全。特别是窑具在高温1410~1430℃反复使用,可以说莫来石发育完全,其莫来石晶相稳定。因此,涂料具有一定的机械强度。

(三)利用DZ原料作高温窑具涂料,随着DZ原料增加,其涂料主晶相 $\text{ZrO}_2$ 增多。由于 $\text{ZrO}_2$ 晶相稳定,导热系数与热扩散率大,热膨胀系数小,抗热震性能好。因而是目前高温窑具涂料中最好材质之一。

## 五、结论

1、以粘土结合的高温窑具DZ涂料,具有吸附性强、耐磨性好、抗氧化性能优良等特点。

2、DZ涂料晶相稳定,它既具有 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SiO}_2$ 机械混合的性质,又具有机械混合所达不到的特殊性能。

3、利用DZ涂料刷在窑具表面上,不但能提高窑具使用寿命,而且可以实现装烧产品不沾瓷、不沾口、灰砂少,为提高产品质量提供了一种优质涂料。

## 参 考 文 献

- (1) 陈景炎、忻元华,粘土和碳化硅耐火材料试验总结 中国陶瓷 2(1978)
- (2) 中国科学院力学研究所 DZ原料制备及显微结构 内部资料 (1988)
- (3) 谢长生、管学宽,碳化硅匣钵的研制 中国陶瓷 2(1990)
- (4) 湖南省陶瓷研究所、中国科学院力学研究所、高温窑具DZ涂料研制技术报告 内部资料 (1990)