

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文(设计)

远红外辐射功能釉的制备

Preparation of far-infrared radiation function glaze

学 号: 201030451326

姓 名: 游 雪 梅

所 在 系: 工 程 系

专 业: 无机非金属材料工程

指导教师: 罗婷讲师

完成日期: 2014 年 5 月 25 日

摘要

本实验以制备远红外辐射功能材料为目的，以釉作为改性载体，将高红外辐射粉体堇青石和铁氧体材料作为改性材料加入到传统瓷釉中制备红外功能釉。

在传统日用陶瓷基础配方釉 a 中以外加的形式分别添加 5%、10%、15% 的堇青石粉料制成釉料，浸釉的样品经过多种烧成制度的烧结，得到釉面效果较好的样品。利用红外发射率测量仪测定了样品釉面的红外发射率，最高达到 0.849，与没有加入堇青石的基础釉配方的红外发射率相比，提高了 12%。利用 XRD 分析 1280℃ 下烧结后的远红外辐射功能釉的晶相组成，发现加入了堇青石和没有加入堇青石的釉层中均以石英晶体为主晶相，但是晶体的结晶程度发生了变化，有可能是堇青石加入引起了石英的晶格畸变。

将过渡金属氧化物 Fe_2O_3 、 MnO_2 和 CuO 按 5: 3: 2 的配比制成的过渡金属氧化物生料和不同温度下煅烧制得的铁氧体熟料，在基础配方釉 b 中以外加的形式分别 3%、5% 和 8%，在 1000℃-1150℃ 烧制。研究发现加入 8% 的 1180℃ 煅烧的铁氧体样品在 1100℃ 下烧制，得到的样品釉面效果良好。利用红外辐射测量仪测定实验所得所有样品的釉面的红外发射率，最高达到 0.899。

关键词：堇青石；铁氧体；红外辐射；红外发射率；尖晶石结构

Abstract

The far-infrared radiation experiments to produce functional materials for the purpose of the glaze as modified carrier, the high infrared radiation cordierite powder and ferrite materials as modified materials added to the traditional infrared capabilities prepared enamel glaze.

In the traditional recipe glazed ceramics for daily basis in a form other than Canadian were added 5%, 10%, 15% made of cordierite powder glaze, the glaze soaked sintered sample a variety of firing system, get glazed better samples. Using infrared emissivity measuring instrument infrared emissivity glaze samples, up to 0.849, compared with no added cordierite-based formulations of infrared emissivity glazing, a 12% increase. XRD analysis of the use of far infrared radiation function under the glaze firing after 1280°C crystal phase, found that adding a cordierite and cordierite did not join the glaze layers are mainly quartz crystal phase, but the degree of crystallization of the crystal changes, there may be added to the cordierite crystal lattice distortion caused by the quartz.

The transition metal oxides Fe_2O_3 , MnO_2 and CuO made by the 5:3:2 ratio of ferrite and ferrite clinker raw material obtained at different temperatures, on the basis of the formula than the glaze b plus form, respectively 3% and 5% and 8%, fired at 1000°C -1150°C. The study found that the addition of 8% 1180 °C calcined ferrite samples fired at 1100°C for samples obtained glaze effect is good. Measured using infrared radiation meter infrared emissivity glaze samples, up to 0.899.

Keywords: cordierite; ferrite; infrared radiation; infrared emissivity; spinel structure

目录

摘要	I
Abstract	II
目录	III
1 前言	1
2 文献综述	2
2.1 红外辐射的理论基础	2
2.1.1 红外辐射的概念	2
2.1.2 反射比、吸收比、透射比	2
2.1.3 发射率	2
2.1.4 基尔霍夫辐射定律	2
2.1.5 红外辐射发射机理	3
2.2 堇青石	3
2.2.1 堇青石基本性质	3
2.2.2 堇青石在红外陶瓷中的应用	4
2.3 过渡金属氧化物	4
2.4 国内外有关红外辐射陶瓷的研究历史和应用现状	5
3 实验内容	7
3.1 实验原料	7
3.2 实验设备	8
3.3 制备工艺	8
3.3.1 坯的制备	8
3.3.2 釉的制备	8
3.3.3 施釉	8
3.3.4 烧成制度	8
3.4 实验	9
3.4.1 基础配方的调整实验	9
3.4.2 铁氧体的制备	10
3.4.3 不同温度及不同外加量堇青石的实验	10
3.4.4 外加铁氧体实验	10
3.4.5 外加铁氧体熟料实验	10
3.5 性能检测	11
3.5.1 红外发射率的测定	11
3.5.2 XRD 检测	11
4 结果分析与讨论	12

4.1 堇青石实验的影响因素	12
4.1.1 温度	12
4.2 过渡金属氧化物实验的影响因素	14
4.2.1 温度的影响	14
4.2.2 外加组分的影响	15
5 结论	17
6 经济分析	18
6.1 市场预测	18
6.2 单位样品的原料材料成本核算	18
6.2.1 主要原料价格（元/吨）	18
6.2.2 成本核算	18
6.3 耗能、水电设备折旧	19
7 致谢	20
8 参考文献	21

1 前言

随着科学技术的迅速发展，人们对红外技术的研究愈渐深入，其中红外辐射陶瓷以其优良的辐射性能备受关注。红外辐射陶瓷材料在工业加热、医疗、食品保鲜、人体保健等多个领域都有广泛运用。陶瓷材料表面的一层玻璃质层就是釉。釉层质地薄且能够改善陶瓷产品的性能，成为了釉的功能改性的可能条件和研究意义。本实验研究的是制备具有远红外辐射功能的釉。

实验通过添加堇青石粉和过渡金属，提高釉的红外发射率达到釉的红外改性。堇青石具有优良的辐射特性和热稳定性，是制备红外辐射陶瓷材料的重要原料。铁系尖晶石型铁氧体是一类重要的红外辐射材料，红外辐射性能非常稳定，有“黑陶瓷”之称。本实验以这两种红外辐射粉料作为制备红外釉的添加剂，研究了铁氧体系远红外辐射功能釉和堇青石远红外辐射功能釉的影响条件。

以堇青石、过渡金属氧化物和天然硅酸盐矿物为原料，按一定比例称量，采用常规陶瓷加工技术制备成配合料，经高温烧结制得具有较高发射率的远红外辐射功能釉。外加的铁氧体有生料和熟料两种。过渡金属氧化物生料就是将几种过渡金属氧化物球磨混合后烘干得到。将过渡金属氧化物生料煅烧后急冷，得到铁氧体熟料。

实验选择合适的基础配方配方，在基础配方配方中外加多个组分的堇青石和铁氧体，设置多个不同的烧结温度进行实验，探讨添加不同组分的红外辐射粉料和不同的烧结温度对远红外辐射釉的影响。测量实验所得样品的红外发射率，比较样品的红外辐射效果。利用 XRD 分析铁氧体熟料和烧结后的远红外辐射功能釉的晶相结构，分析其红外辐射率提高的原因，从而选出一个最好的方案。

2 文献综述

2.1 红外辐射的理论基础^[1-2]

2.1.1 红外辐射的概念

红外辐射，又叫做红外线，是一种电磁波，其波长介于可见光与微波之间。红外波段可以分为四个部分：近红外(0.76~3μm)、中红外(3~6μm)、远红外(6~15μm)、和甚远红外(15~1000μm)。

红外辐射在一定范围内可以被物体吸收，并转化成热能向外辐射，这就是红外辐射的热效应。所有物体会不停的向外辐射能量的同时会不停吸收外界物体辐射的能量转化成热能后再辐射出去。当物体的温度低于500℃时，一般不会发出可见光，只会发出红外辐射。

2.1.2 反射、吸收和透射

当辐射投射到物体表面时，物体就会发生吸收、反射和透射现象。把物体吸收、反射、透射的辐射功率与入射的辐射功率之比分别称为该物体的吸收比(α)、反射比(ρ)和透射比(τ)，这三者满足如下关系：

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (2-1)$$

对于不能透过红外的材料，透射比 $T=0$ ，则(2-1)式可简化为

$$\alpha + \rho = 1 \quad (2-2)$$

由此可见，吸收力强的物质反射本领弱，反射本领高的物质吸收能力低。

其实，现实生活中并不存在黑体这种理想物质，但有个与它非常相似的物质—黑洞。由于黑洞能够吸收所有波长的辐射我们无法看见它。

2.1.3 发射率

发射率也称为辐射率或黑度，就是实际物体与同温度黑体在相同条件下的辐射出射度之比，用符号 ε 表示：

$$E(T) = M(T) / M_b(T) \quad (2-3)$$

其中

$M(T)$ —物体的辐射出射度

$M_b(T)$ —相同条件下黑体的辐射出射度

2.1.4 基尔霍夫辐射定律

对于任何一个物体，物体的发射本领和吸收本领的比值与物体的表面状况和性质毫无关系；物体的发射本领的大小和吸收能量的多少是与材料

的种类表面的光滑程度有极大关系。

无法免除不同程度的反射或透射，虽然自然界不存在绝对黑体，但是，人们可以通过改变物体的形状和表面材料的方式使物体的吸收率以及发射率发生转变。

2.1.5 红外辐射发射机理

材料发生辐射的原因在短波区主要产生红外辐射的原因与其电子的跃迁有关，而在长波区主要产生红外辐射的原因与晶体晶格的震动特性有关。分子发生振动或转动时伴随偶极矩的变化所产生的辐射是材料发生辐射的机制所在。材料在 $5\mu\text{m}$ 以上波段的红外辐射归因于晶格振动吸收，主要是因为组合辐射，而在 $2.5\sim 5\mu\text{m}$ 波段的红外辐射则主要与体系中的电子跃迁行为有关。

2.2 堇青石

2.2.1 堇青石基本性质^[3]

堇青石的化学式为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ，理论组成为：氧化镁 13%，氧化铝 35%，氧化硅 51%。从堇青石的结构来看：化学组成为 $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_8)$ ，晶体结构为斜方晶系，每个晶体学晶胞包括 4 个化学式，其基本构造单元为硅氧四面体和铝氧四面体相互关联组成的六方环，六方环沿 C 轴排列，上下两个环错动 25° ，环间由 Al、Mg 连接，为了保持电价平衡，在每一个六方环中，有一个硅氧四面体为铝氧四面体所取代。如图 2.1 所示。

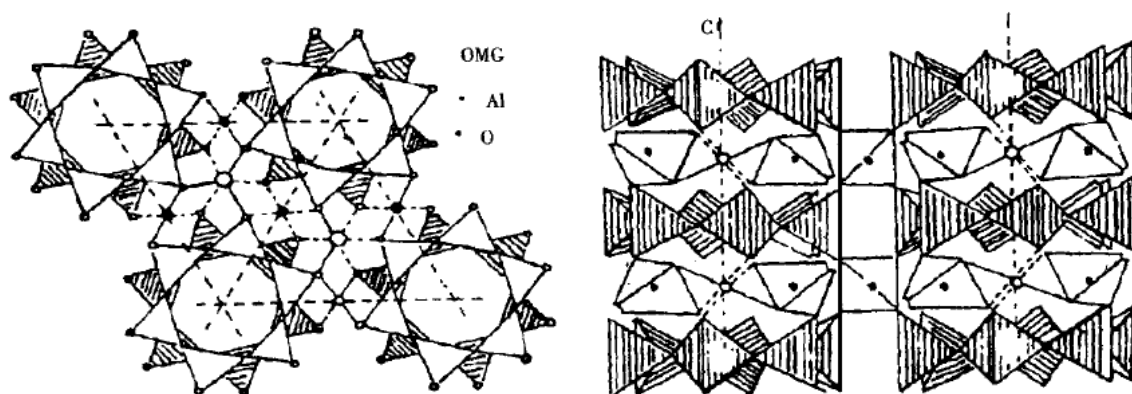


图 2.1 堇青石晶体结构图

Fig.2.1 Cordierite crystal structure

另外，晶胞中在平行于 C 轴方向由六方环所围成的空腔，其空腔的大小与一个水分子大小相当。因而可以看出，堇青石结构十分不紧密，过渡元素的氧化物能够进入空腔，固溶于堇青石晶体同时引起了晶格畸变，从

而使得离子振动的对称性变的更低。

从堇青石的结构特殊性来看,堇青石能够辐射出较高的红外辐射率。同时,堇青石还具有很好的抗热冲击性,很低热膨胀系数的特点。

在自然界中只存在少量天然的堇青石矿物。而工业中使用的大多数堇青石粉料都是人工以高岭土、滑石、叶腊石、氢氧化铝粉末等为主要原料合成的。而在堇青石陶瓷的制造工艺中,其烧结范围窄,当在 $1350^{\circ}\text{C} \sim 1430^{\circ}\text{C}$ 之间,人工合成堇青石的速率非常慢,当合成温度达到 1460°C 时,已经合成的堇青石就会分解成莫来石晶体和玻璃体。堇青石的烧结温度和分解温度非常接近,因此加入堇青石原料难以烧结成结构致密的陶瓷体。

堇青石采用绿泥石、 MgCO_3 、透锂长石、锂辉石等作为降低烧成温度的添加剂,扩大烧结范围。

2.2.2 堇青石在红外陶瓷中的应用

(1) 干燥和加热

① 高温型红外辐射涂料

在工业上,主要应用于加热炉或干燥器的内壁,涂刷于炉的内壁或电阻带上,待自然干燥后即可使用,具有明显的节能效果^[6]。

② 常温红外辐射涂料:在常温(或稍高温度)上使用的红外辐射涂料,主要用于红外织物纤维的制造,以及医疗保健品上^[7]。

(2) 燃料的活化

采用常温远红外陶瓷做成燃料活化器,接入靠近内燃机的油路中,利用其常温下辐射的红外线处理燃油,使燃油分子活化可使燃油燃烧更加充分,同时减少尾气一氧化碳二氧化硫等的有毒气体的排放量,净化了空气,提高了燃油的热效率,一般可节能 $5\% \sim 7\%$ ^[9]。

2.3 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物中的一种或几种混合在一起会形成 AB_2O_4 ,类似尖晶石结构的铁氧体,A和B分别代表2价和3价的金属阳离子,分别填充与尖晶石的四面体和八面体空隙中。在尖晶石结构中有正尖晶石、反尖晶石和混合型尖晶石三种结构。当所有的四面体空隙都被2价金属阳离子所占据,而八面体空隙又全部被3价金属阳离子占据,那么我们称这种结构为正尖晶石结构,常见的有 ZnAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 、 NiCr_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、 CoCr_2O_4 等;一半三价阳离子占据四面体空隙,另一半三价阳离子和二价阳离子共同占据八面体空隙,如 CoFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 、 FeFe_2O_4 ,称为反尖晶石结构。混合型尖晶石结构中四面体空隙部分为三价阳离子占有,部分为二价阳离子占有。正尖晶石类矿物的红外辐射率很低,反尖晶石结构的矿物的发射

率有高有低，其中以上所列举的三个结构是发射率较高的矿物。混合型尖晶石的发射率通常也很非常高，如 MnFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 和 CuMn_2O_4 等^[10]。

过渡元素化合物，大都有比较好的红外发射性能，若把几种化合物混合经高温合成后还具有近似黑体的辐射特性，由于具有较大膨胀系数，大多以涂料的形式进行涂覆应用，或者以添加剂的形式添加在低膨胀基料中制成红外制品。其中 Cr_2O_3 、 CuO 、 NiO 、 TiO_2 在短波范围内红外发射率较低，而长波范围内红外发射率较高，而 Co_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 等在整个波段范围内红外发射率较高，其短波段波范围内红外发射率几乎接近黑体^[11]。

在以 Fe_2O_3 为基体材料的红外材料中加 MnO_2 、 Co_2O_3 和 CuO 等过渡金属氧化物形成的过渡金属化合物，由于其他过渡元素可促使 Fe_2O_3 在烧结中改变结构，成为 Fe_2O_3 、 Mn 、 Co 、 Cu 等原子起了掺杂作用，以形成较高发射率的铁酸盐及复合材料，因而化合物会比单纯的 Fe_2O_3 具有更高的红外发射率^[12]。

Fe 、 Cr 、 Ni 、 Mn 等过渡金属氧化物在高温下的挥发性较强，且温度的升高越快，挥发的速率越快，为了抑制这类氧化物的挥发，在制备这类红外辐射功能釉应选择较低烧成温度的釉料配方，工艺条件应保证较低的温度（这类氧化物挥发还不明显的温度），这样能够使过渡金属氧化物结合成尖晶石相。在 $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 给予一定时间的保温措施，以促进尖晶石结构的化合物的合成。在高温时则采取快速烧成，以防止在更高温度下尖晶石矿物的分解和挥发^[13]。

过渡金属氧化物的热膨胀系数大，抗热振性差而往往只以涂料的形式加以应用，其应用范围大大受限。后来将其与热膨胀系数较小的物质如堇青石、锂辉石等复合来改善其性能。

2.4 国内外有关红外辐射陶瓷的研究历史和应用现状

红外加热与干燥。利用某些物质易于吸收红外辐射这一特点，通过红外辐射陶瓷将热能转化成红外辐射能，辐射到需要被加热的物体表面，引起分子共振，温度迅速上升。在生产上应用于烘漆行业、纺织行业、印刷行业、塑料行业、建材行业、金属行业、橡胶行业、农业等众多行业^[7-14]。

红外辐射瓷在食品加工中也有运用，最多的是加热和烘烤食品。

红外生理保健和生理医疗。人类皮肤表层的红外发射能力很高，对红外辐射的吸收能力也很强。皮肤吸收红外辐射后，使吸附层内的血液流动加快，组织之间的血液交换量增加，加快排除毒素，从而导致形成对机体起保护作用的色素^[15]。

红外辐射处理水质。红外辐射作用于水质时，使得水分子集团吸收相

应的辐射能量，造成分子集团之间结合力较弱的分子间力被切断，大分子集团变为小分子集团，水的密度增大，活性提高^[16]。

红外测温。凡是高于绝对零度的物体，由于分子的热运动，都会发射各种波长的电磁辐射。用两个非常相近的波段测量同一物体的电磁辐射，取短波信号与长波段信号的比值，这个比值随温度的升高而加大^[17]。

红外报警。通常由红外入侵探测器和监控器两部分组成，探测器安装在探测现场，具有接收信号、发出声光警报，显示事发地点等^[18]。

另外红外辐射在红外遥感、红外光谱分析等领域有广泛运用。

3 实验内容

3.1 实验原料

表 3-1 试验所需原料一览表

Table3-1 The list of reagent needed in experiment

药剂名称	化学式	纯度	产地
钾长石	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	工业原料	湖南
石英	SiO_2	工业原料	江西星子
锂辉石	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	工业原料	江西
方解石	$CaCO_3$	工业原料	湖南
氧化锌	ZnO	工业原料	江苏
滑石	$3MgO \cdot 4Al_2O_3 \cdot H_2O$	工业原料	柳家湾
高岭土	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	工业原料	景德镇
堇青石	$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	工业原料	湖南
硼钙石	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	工业原料	广西
瓷土	—	工业原料	星子
三氧化二铁	Fe_2O_3	化学纯	上海
二氧化锰	MnO_2	分析纯	上海
氧化铜	CuO	分析纯	上海

表 3-2 实验原料的化学成分表

Table 3-2 The chemical composition of raw material

名称	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Li_2O	Na_2O	B_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	灼减
烧滑石	65.04	0.36	—	—	—	—	—	—	0.22	33.81	1.89
方解石	—	—	—	—	—	—	—	—	56.03	—	43.97
钾长石	66.78	17.05	10.5	—	4.75	—	0.11	—	0.32	0.03	0.27
石英	90.36	6.53	1.2	—	—	—	—	0.1	—	0.04	—
高岭土	45.63	37.23	1.6	—	0.64	—	—	0.54	—	0.06	13.57
锂辉石	70.79	14.45	6.33	9.09	3	—	0.53	—	—	—	3.68
硼钙石	3.1	0.7	—	—	—	42.6	0.02	—	29.1	0.7	22.58

3.2 实验设备

表 3-3 试验所需器材一览表

Table 3-3 The list of instrument needed in experiment

实验设备与器材	型号	生产厂家
电 子 天 平	DJ502A 型	常熟市清华电子有限公司
电热恒温鼓风干燥机	DHG—9101 3S	上海三发科学仪器有限公司
180目万孔筛		浙江上虞市道墟五四仪器厂
变频行星式球磨机	XQM—2型	南京科析实验仪器研究所
电 炉	Sx—10—13	景德镇市科翔陶瓷机械制造有限公司
双波段发射率测量仪	IR—2	北京华瑞科技发展有限公司
粉 末 压 片 机	769YP—24B 型	天津市科器高新技术公司

注：另外还有球磨罐、烧杯、研钵研棒、毛刷、量筒、钳子、药匙若干。

3.3 制备工艺

3.3.1 坯的制备

将白度较高的高白泥泥料烘干磨细后，过 180 目筛，得到的粉料用 769YP—24B 粉末压片机压成统一规格的圆片状坯体。模具直径为 60mm，每次称量 25g 粉料，在 10MPa 压力下保压 20s 以保证得到统一规格的坯体。

3.3.2 釉的制备

将实验设计的配方和外加的红外辐射粉按比例称量后按照料：球：水为 1：1.5：0.8 比例放入球磨罐内球磨 30 分钟，转速为 350 转/min，球磨后过 200 目的筛。

3.3.3 施釉

采用浸釉的方法施釉。施釉的厚度在 0.8mm~1.0mm。

3.3.4 烧成制度

所有样品包括铁氧体熟料均在实验室电炉中用氧化气氛烧成。表 3-3、3-4、3-5 是实验所用烧成制度。

表 3-4 基础配方 a 的烧成制度

Table 3-4 firing system a basic formula

温度	时间
室温 -800℃	200min

温度	时间
800-1230℃	150min
1230℃-1280℃	30min
1280-室温	自然冷却

表 3-5 基础配方 b 的烧成制度

Table 3-5 firing system b basic formula

温度	时间
室温-1100℃	240min
1100-1100℃	10min
1100℃-室温	自然冷却

表 3-6 铁氧体煅烧制度

Table 3-6 ferrite calcined system

温度	时间
室温-1100℃	240min
1100-1100℃	10min
1100℃-室温	在空气中急冷

注:表 3-4、表 3-5 和表 3-6 中烧成制度的最高温度为个别实验的烧成温度

3.4 实验

3.4.1 基础配方的调整实验

基础配方 a 的化学组成如表 3-3 所列。

表 3-7 基础配方 a 的化学组成表

Table 3-7 Chemical composition of base glaze A

化学组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	合计
组分 (%)	69.17	8.13	0.24	7.1	6.39	2.8	4.73	0.38	0.61	100%

根据表 3-2 实验原料的化学成分计算基础配方 a 的配方如表 3-8

表 3-8 基础配方 a 的原料配方

Table 3-8 Base glaze a raw material formula

原料	钾长石	石英	锂辉石	方解石	氧化锌	滑石	高岭土	合计
百分比 (%)	24	31	6	10	3	8	18	100%

基础配方 a 试烧的样品釉层表面有少量针孔。在烧成制度保持不变的情况下,降低石英的含量,提高锂辉石的含量,再次试烧,得到的样品釉面针孔消失,光泽度好。经过调整的基础配方 a 的配方为:

表 3-9 调整后的基础配方 a 的原料配方表

Table 3-9 After adjusting the base glaze of a raw material formula

原料	钾长石	石英	锂辉石	方解石	氧化锌	滑石	高岭土	合计
百分比 (%)	24	28	10	9	3	8	18	100%

基础配方 b 的化学组成如表 3-5 所列。

表 3-10 基础配方 b 的化学组成表

Table 3-10 Chemical composition of base glaze B

化学成份	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	合计
百分比	35.13	7.19	1.18	0.06	13.4	23.04	0.06	0.14	18.92	0.38	100%

经过计算得到基础配方 b 的原料配方如表 3-11。

表 3-11.基础配方 b 的原料配方表

Table 3-11. Based enamel b raw recipe

原料	硼钙石	方解石	石英	高岭土	瓷土
百分比 (%)	50	6	12	16	16

基础配方 b 试烧的样品效果良好。基础配方 b 配方不变。

3.4.2 铁氧体的制备

将过渡金属氧化物 Fe₂O₃、MnO₂ 和 CuO 按 5 : 3 : 2 的配比称料并球磨混合，烘干后经煅烧，并采取在空气中急冷的方式得到铁氧体熟料。

3.4.3 不同温度及不同外加量堇青石的实验

将基础配方 a 及以外加的形式加入 5%，10% 和 15% 的堇青石粉料，再按照表 3-4 中的烧成制度在最高温为 1280℃、1250℃、1230℃ 和 1200℃ 下烧结。

3.4.4 外加铁氧体实验

在基础配方 b 中外加 3%，5% 和 8% 过渡金属氧化物生料，按照表 3-5 中的烧成制度在最高温为 1100℃、1150℃ 和 1180℃ 下烧结。

3.4.5 外加铁氧体熟料实验

在基础配方 b 中外加 3%，5% 和 8% 经 1100℃ 下煅烧急冷（烧成制度见表 3-6）的铁氧体熟料，按照表 3-5 的烧成制度分别在最高温度为 1100℃，

1050℃，1000℃下烧结。

在基础配方 b 中外加 3%，5% 和 8% 经 1150℃ 下煅烧急冷（烧成制度见表 3-6）的铁氧体熟料，按照表 3-5 的烧成制度分别在在最高温度为 1150℃，1000℃ 下烧结。

在基础配方 b 中外加 3%，5% 和 8% 经 1180℃ 下煅烧急冷（烧成制度见表 3-6）的铁氧体熟料，按照表 3-5 的烧成制度在在最高温度为 1100℃ 下烧结。

3.5 性能检测

3.5.1 红外发射率的测定

使用上海物理技术研究所生产研制的 IR-2 双波段发射率测量仪在远红外波段 8~14μm，室温 25℃ 下检测实验所制得的全部样品的红外发射率。

3.5.2 XRD 检测

每一种结晶物质都有自己独特的化学组成和晶体结构。因此，当 X 射线通过晶体时，每一种晶体物质都有自己独一无二的衍射花样。本实验使用 X 射线衍射分析铁氧体熟料和釉粉的晶体结构，从而判断粉料中是否存在某种物质。

4 结果分析与讨论

4.1 堇青石实验的影响因素

4.1.1 温度

表 4-1 外加 15% 堇青石的红外发射率

编号	烧结温度	配方及外加成分	红外发射率
1	1280	a	0.807
2		a+5% 堇青石	0.810
3		a+10% 堇青石	0.812
4		a+15% 堇青石	0.825
5	1250	a	0.810
6		a+5% 堇青石	0.822
7		a+10% 堇青石	0.831
8		a+15% 堇青石	0.842
9	1230	a	0.816
10		a+5% 堇青石	0.825
11		a+10% 堇青石	0.831
12		a+15% 堇青石	0.841
13	1200	a	0.817
14		a+5% 堇青石	0.829
15		a+10% 堇青石	0.833
16		a+15% 堇青石	0.849

根据外加堇青石样品红外发射率的测量结果可以看出：

(1) 1、5、9 和 13 号四个样品的红外发射率基本相等。烧结温度降低釉面的亮度和光泽度下降，如 1、5、9、13 号样品图所示（图 4.1）。表面的粗糙程度会影响其红外发射率。从图 4.1 中看出样品表面亮度和光泽度逐渐下降，这可能是导致 1、5、9、13 号样品红外辐射率逐渐增加的原因，而烧结温度对其红外发射率影响不大。



图 4.1 1、5、9 和 13 号

Fig.4.1 1, 5, 9 and 13

(2) 2、3、4 号样品红外发射率大于 1 号样品红外发射率，6、7、8 号样品的红外发射率大于 5 号样品，10、11、12 号样品红外发射率大于 9 号样品，14、15、16 号样品的红外发射率大于 13 号样品。可以看出，在四个烧结温度中外加堇青石的样品的发射率都高于基础配方 a 的样品的红外发射率。

(3) 从加入了堇青石样品的红外发射率结果看来，其发射率数值的由大到小排列为 4、3、2、8、7、6，12、11、10、16、15、14。可以看出的是：在相同的烧结温度下，外加堇青石的量越多样品的红外发射率越大，这表明外加堇青石能够提高釉面的红外发射率；并且比较外加相同组分的样品的红外发射率，可以发现烧结温度为 1200℃ 时最大，将其红外发射率从大到小排列时烧结温度的顺序为 1200℃，1230℃，1250℃，1280℃。可以得出的是：烧结温度影响了釉面的红外辐射率，在 1200℃~1280℃ 范围内，随着烧结温度的升高，红外釉的发射率逐渐变低。

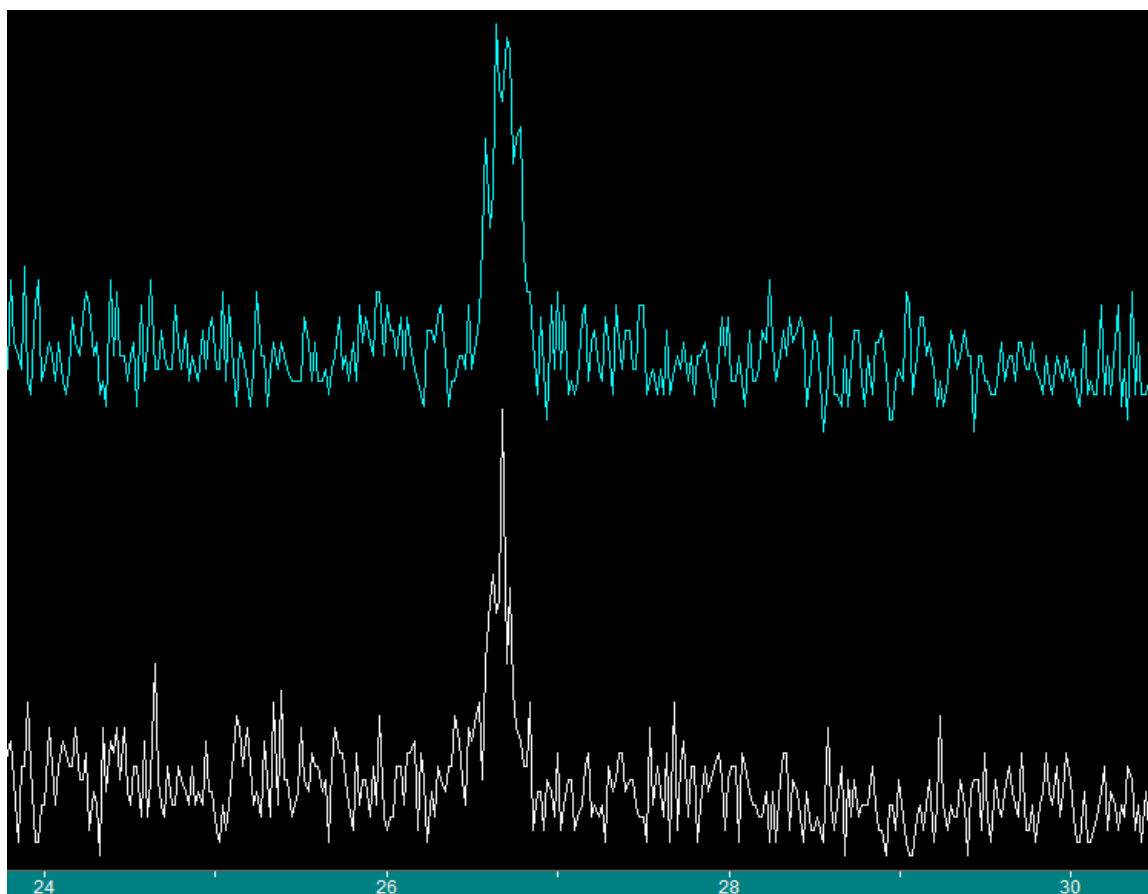


图 4.2 基础配方 a 和外加 15% 堇青石 XRD 图谱

Fig.4.2 a basic recipe plus 15% cordierite and XRD patterns

分析 1230℃ 下烧结的基础釉料 a 和加入 15% 堇青石的 XRD 图谱，并

没有堇青石的存在，图中得主晶相是石英，说明釉的红外发射率是由于堇青石分解后，与石英固溶形成晶格畸变，引起红外辐射。

4.2 过渡金属氧化物实验的影响因素

4.2.1 温度的影响

表 4-2 外加不同温度煅烧铁氧体的样品的红外发射率

Table4-2 Plus ferrite samples calcined at different temperatures infrared emissivity

编号	烧结温度	配方及外加成分	铁氧体煅烧温度	红外发射率
1#	1100	b+8%铁氧体	1100	0.834
2#	1100	b+8%铁氧体	1150	0.857
3#	1100	b+8%铁氧体	1180	0.899

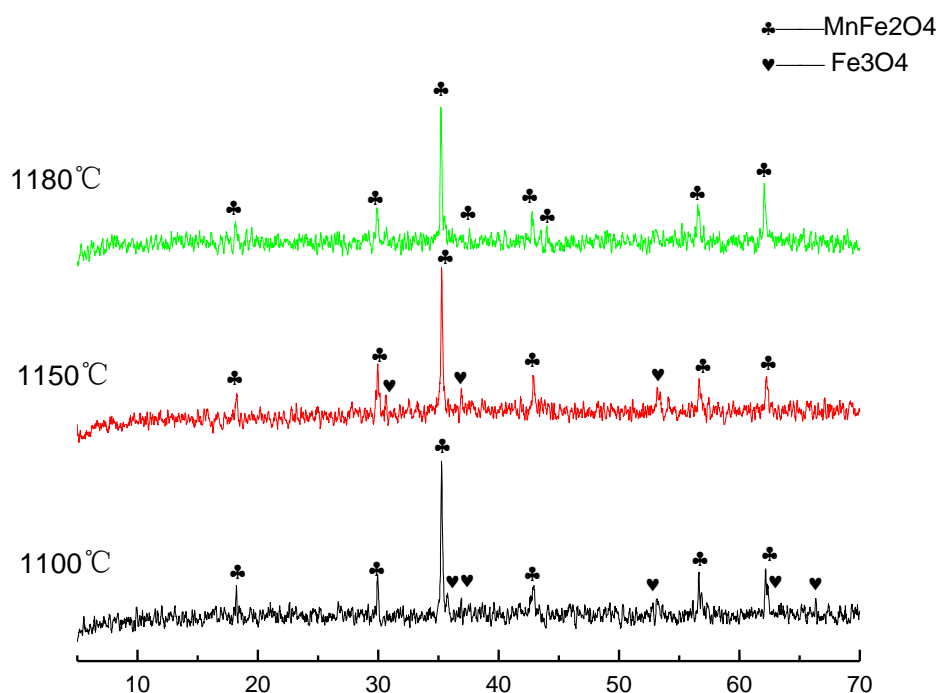


图 4.2 1100℃、1150℃和 1180℃煅烧铁氧体的 XRD 图

Fig. 4.2 1100℃, 1150℃ and 1180℃ XRD pattern of the calcined ferrite

如表所示，在外加铁氧体的样品中，铁氧体煅烧温度的不同对样品的

红外发射率有一定影响。在 1100℃~1180℃，铁氧体煅烧温度越高，样品的红外发射率越高。对三个温度下煅烧的铁氧体粉料进行 XRD 检测分析可知，在 1100℃煅烧的铁氧体形成的主晶相为 MnFe_2O_4 尖晶石，同时检测到还有过渡金属的氧化物 Fe_3O_4 的存在，说明在此温度下只部分合成尖晶石。而在 1150℃的图谱中看出，主要生成的尖晶石型矿物依然是 MnFe_2O_4 且 MnFe_2O_4 的衍射峰增多，过渡金属氧化物的衍射峰减少，说明在 1150℃时合成了较多的尖晶石型矿物。在 1180℃是，过渡金属氧化物的衍射峰明显减少，尖晶石型矿物衍射峰增多，在此温度下合成了最多尖晶石型矿物。这正好与红外辐射测量的结果相吻合，1180℃时，样品红外发射率最高。

4.2.2 外加组分的影响

表 4-3 1100℃下外加不同组分铁氧体样品红外发射率

Table4-3 1100℃different components ferrite sample under an applied infrared emissivity

编号	烧结温度	配方及外加成分	铁氧体煅烧温度	红外发射率
4#	1100	b+3%铁氧体	1180	0.862
5#	1100	b+5%铁氧体	1180	0.873
6#	1100	b+8%铁氧体	1180	0.899

从表 4-3 中可以看出，加入的铁氧体越多，样品的红外发射越高。

表 4-4 1100℃烧成外加不同组分过渡金属氧化物生料样品红外发射率

Table4-4 1100℃firing plus the different components of the transition metal oxide raw material samples infrared emissivity

编号	烧结温度	配方及外加成分	铁氧体煅烧温度	红外发射率
7#	1100	b+3%过渡金属氧化物生料	-	0.832
8#	1100	b+5%过渡金属氧化物生料	-	0.858
9#	1100	b+8%过渡金属氧化物生料	-	0.873



图 4.3 1100℃烧结的外加过渡金属氧化物生料和铁氧体样品图

Fig.4.3 1100℃ sintered ferrite plus sample chart

（最右为基础釉配方，第一排位外加生料第二排为外加铁氧体）

从表 4-4 中看出，随着外加过渡金属氧化物生料的增加，样品的红外发射率略有增加。这可能与样品的颜色有关，如图 4.3，外加过渡金属氧化物生料越多，颜色越深，而样品的红外发射率受颜色的影响，颜色越深，发射率越高这可能是造成外加过渡金属氧化物生料的样品的红外发射率增加的原因。

比较表 4-3 表 4-4 可以看出，外加同等组分的铁氧体样品的红外发射率大于加同等组分的过渡金属氧化物生料。由此说明外加铁氧体红外发射效果更好。

5 结论

通过对远红外辐射功能釉的制备的研究，得出结论如下：本实验使用的堇青石和过渡金属氧化物及铁氧体都能提高釉面的红外发射率。

1、通过在基础配方中外加外加堇青石的实验，可以得出，堇青石的加入量越多红外发射越高。在本实验中加入 15% 堇青石在 1200℃ 下烧成的样品的红外发射率是外加堇青石实验中最高的，达到 0.849。在加入堇青石会影响釉面的光泽度，随着加入量的增加釉面光泽度降低。

2、通过在基础配方中外加过渡金属氧化物生料和铁氧体的实验，得出的结论是过渡金属氧化物生料和铁氧体对提高釉面的发射率有一定增强作用，其共同趋势是加入量越多，发射率越高。不同的是铁氧体比过渡金属氧化物生料的效果好，在 1100℃ 下烧制的发射效果最好，加入铁氧体的样品发射率为 0.899，加入过渡金属氧化物生料的为 0.499。加入过渡金属氧化物和铁氧体都会改变釉面呈色，且随着加入量的增加，釉面颜色都会变深，但铁氧体对釉面呈色的影响更大。

3、比较三种红外辐射粉料对釉面的红外改性效果得出，铁氧体效果最好，堇青石最弱。

6 经济分析

远红外辐射功能釉以其良好的红外发射特性，在窑炉加热、食品保鲜、生理保健、水质处理、红外测温等诸多领域具备良好的发展的前景。

6.1 市场预测

远红外辐射功能釉的研究目前还处于研发阶段，在制备方面还存在许多问题，而釉的红外改性能使得其在工业化生产当中占有必要性的地位，所以远红外辐射功能釉具有很大的市场发展潜力。对釉红外改性，从而间接改善陶瓷材料的红外性能，提高陶瓷材料的红外发射率，其发展前景非常广阔。

6.2 单位样品的原料材料成本核算

6.2.1 主要原料价格（元/吨）

高岭土：500

石英：380

钾长石：400

氧化锌：5600

锂辉石：1600

滑石：800

硼钙石：1000

方解石：260

堇青石：450

粘土：350

瓷土：450

三氧化二铁：6 元/500 克

二氧化锰：15 元/500 克

氧化铜：40 元/500 克

6.2.2 成本核算

以最佳方案为基础计算每吨釉料的成本价格：

（1）基础配方 a 外加 15% 堇青石：

每 吨 价 格 = $400 \times 24\% + 380 \times 28\% + 1600 \times 10\% + 260 \times 9\% + 5600 \times 3\% + 800 \times 8\% + 500 \times 18\% + 450 \times 15\%$ = 752.9（元/吨）

（2）基础配方 b 外加 15% 铁氧体熟料：

每吨价格 = $1000 \times 50\% + 260 \times 6\% + 350 \times 18\% + 450 \times 18\% + 380 \times 12\% + (6 \times 0.5 + 15 \times 0.3 + 40 \times 0.2) \times 15\% \times 2000 = 5343.2$ (元/吨)

6.3 耗能、水电设备折旧

假设釉料回收率为 96%，水电费、人工费、折旧费、企业管理费用等共占总费用的 10%，对一顿釉料来说：

(1) 成本费 = $752.9 + 752.9 \times (1 - 0.96) \div (1 - 10\%) = 788.3$ (元/吨)

(2) 成本费 = $5343.2 + 5343.2 \times (1 - 0.96) \div (1 - 10\%) = 5580.7$ (元/吨)

7 致谢

这篇论文是在我的导师罗婷老师的精心指导下完成的。罗婷老师扎实丰富的专业知识和严谨的治学态度给我留下了深刻的印象。在导师的细心指导下，我得以完成我的实验和论文，在此我向我的导师致以深深的敬意和谢意。

在这三个多月里，我不仅更为深刻的接触了专业知识，而且有许多动手实践的机会。我非常感激能有这样一次宝贵的机会锻炼自己。

在实验过程中，况慧芸老师和刘坤老师也给予了我很大帮助。还有无数非专业的多位老师和师哥师姐都给予过我帮助和支持。为此，对所有帮助过我的人致以衷心的感谢！

8 参考文献

- [1]王树林.红外辐射光谱产生机理与吸收光谱分析技术.西安矿业学院学报, 1986,16(3): 284~287
- [2]任卫.红外陶瓷.武汉.武汉工业大学出版社, 1999.
- [3]饶瑞,孙国才,崔万秋.荃青石在红外辐射陶瓷材料中的应用.中国陶瓷, 1998.34(2):3941.
- [4]王月云,李国政,王继璞.远红外加热技术应用问答.上海:上海科学技术文献出版社,1988. 1-25.
- [5]李佩赞.红外辐射加热中有关问题的分析.红外技术.
- [6]周建初,陈建康,屠平亮.优质高温红外涂料的研制与应用.红外技术,1992. 14(1):3440
- [7]李超勇.远红外线对人体的治疗与保健作用.家用电器.2002(1):42.
- [8]林华.远红外织物及其最新发展.广西纺织科技, 1998.27(3): 4950.
- [9]杨钧,汤大新,王卉等.锰、铁、钴、铜氧化物陶瓷及其复合体的红外与热力学性质.硅酸盐学报, 1990.18(4):322-328.
- [10]H.Takashima,T.Suelyama.Fundamentals of Far Infrared with Ceramic Radiants.Bulletin of Ceramic Society of Japan.1988,23(4):287-293.
- [11]K.Takada.Far-Infrared Radiant Ceramics and its Application.Bulletin of Ceramic Society of Japan.1988,23(4):310-315.
- [12]姜泽春,陈大梅,李文瑛等.尖晶石族矿物的热辐射性质研究.矿物学报.1993.13(4):382~390.
- [13]周建初.节能高发射率涂料.材料导报.1993,(4):31-3.
- [14]朱小平,屠平亮,陈建康.高温红外涂料的研制及其在大型罩式退火炉上的应用(一).红外技术.1998,20(1):36-39.
- [15]朱小平,屠平亮,陈建康.高温红外涂料的研制及其在大型罩式退火炉上的应用(二).红外技术(二).1998,20(2):38-40.
- [16]徐庆等. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CO}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 体系红外辐射材料的微波合成与表征.中国有色金属报.2001,11(2):127-130.
- [17]吴建锋等.尖晶石型高效红外辐射陶瓷的制备和研究.佛山陶瓷.2002,12(6):10-12.
- [18]欧阳德刚等.烧结温度对 MnO_2 :基烧结辐射粉体基料辐射性能的影响.工业加热.2002,(3):25-28.