

文章编号: 1000-2278(2002)01-0009-08

常温远红外陶瓷粉和远红外日用陶瓷的研究

刘维良 骆素铭

(景德镇陶瓷学院)

摘要

远红外日用陶瓷不仅对食物、饮料、水有活化作用,加速酒的发酵和成熟,而且对人体还具有保健功能。本研究采用液相法制备出纳米远红外陶瓷粉,把远红外陶瓷粉按适当比例掺入普通陶瓷釉浆中,制成常温下具有高效发射远红外线功能的日用陶瓷产品,如瓷碗、盘、茶杯、酒具等。采用XRD分析其物相和SEM观察其显微结构,结果表明,当远红外陶瓷粉在基釉中的添加量为10wt%时,可提高日用陶瓷釉面的光泽度和显微硬度,且釉面质量优良。经中国计量科学研究院测试,远红外陶瓷粉的的向全辐射发射率为94%,远红外日用陶瓷的向全辐射发射率达到83%以上。

关键词 远红外陶瓷粉,远红外陶瓷釉,日用陶瓷

中图法分类号: TQ174.1 文献标识码: A

STUDY ON NORMAL TEMPERATURE FAR-INFRARED CERAMIC POWDERS AND DAILY-USED CERAMICS

Liu Weiliang Luo Suming

(Jingdezhen Ceramics Institute)

Abstract

The far-infrared daily-used ceramics not only has effect of activation on food, drink, water and accelerating wine fermentation, but also has the function of health care on body. Liquid phase method is adopted to prepare nanometer far-infrared radiating ceramic powders in this study, which can make into high-effect far-infrared radiating properties daily-used ceramic products at normal temperature, such as bowl, plate, dish, cup, wine utensils, etc when added it into general ceramic glaze in the light of propriety proportion. Phase composition is analyzed by XRD and microstructure is observed by SEM. The results show that the glossiness and microhardness of the daily-used ceramic glaze are improved, and the quality of glaze surface is of high quality when the addition quantity of far-infrared ceramic powders is 10wt%. After the installed test by China Meterage Research Institute, the emissivity of far-infrared ceramic powders achieves 94% and the emissivity of far-infrared ceramic glaze achieves above 83% at normal temperature.

Keywords far-infrared ceramic powders, glaze, daily-used ceramics.

收稿日期: 2001-10-08

作者简介: 刘维良, 景德镇陶瓷学院材料工程系教授, 333001

1 前言

众所周知, 红外辐射与可见光、紫外线、X 射线、 γ 射线、微波、无线电波等一起构成了整个无限连续的电磁波谱。红外辐射的波长通常为 $0.76\text{--}1000\mu\text{m}$, 一般将波长为 $3\text{--}100\mu\text{m}$ 称为远红外。^[1] 所谓常温, 一般是指 $20\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围, 但作为远红外线, 通常是利用其光热转换功能效应, 因此, 日本学者阿六泽秀昭将常温范围定为 $25\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$, 相应中温为 $150\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, 大于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 为高温。^[2] 具有远红外辐射性能的陶瓷粉体材料称为远红外陶瓷粉。对于中温以上远红外陶瓷粉体材料的研究与应用已有二十多年, 主要是致力于含 Mn、Cr、Cu、Fe、Co、Ni 及其氧化、SiC 等黑色陶瓷材料在干燥、加热方面的应用研究、开发, 例如应用于高温加热炉、金属热处理炉、石油加热炉、辐射加热器、烘干器等。近十年来, 国外多致力于常温白色远红外陶瓷材料的研究与应用, 国内陶瓷科技工作者也开始了这方面的研究工作。

与高温远红外辐射陶瓷相比, 常温远红外陶瓷具有: (1) 常温下辐射率一般可大于 85% ; (2) 光热转换效率高, 无需热源, 可吸收环境热量尔以后以远红外能量形式输出的特点; 它是一种新型光热转换功能陶瓷材料。常温远红外陶瓷粉用途广泛, 采用掺入和涂覆的方法, 可应用于塑料、纺织、造纸、服装、医疗器械和陶瓷等方面。把远红外陶瓷粉掺入塑料母粒中, 可以制成保鲜盒, 还可以做成塑料膜, 用于农作物地膜或保鲜袋等。把远红外陶瓷粉掺入到纺织纤维中, 制成的织物在人体正常温度下自动调节吸取人体周围和自身的辐射能量, 发射出对人体有益的远红外线, 从而激发人体组织细胞的活力, 改善微循环, 促进新陈代谢, 加速乳酸分解, 消除疲劳, 提高免疫力, 从而达到对人体保健作用。^[3] 把远红外陶瓷粉作为原料, 按照普通陶瓷生产工艺, 制成远红外陶瓷球, 用于节油、节能系统, 效果良好, 特别是用于汽车节油系统, 不仅节油, 而且还可以减少汽车尾气等有害气体的排放, 减少环境污染。把远红外陶瓷粉掺入普通陶瓷釉中, 按常规施釉方法, 把远红外陶瓷釉浆施在坯体上, 经烧成后, 可制成具有发射远红外线功能的陶瓷制品。这种陶瓷制品的主要功能有: 具有广谱高效杀灭细菌作用; 对地食物、饮料、水具有活化作用, 使食物和饮料味道鲜美, 对水还可以清除杂质, 提高水的保健作用, 可以加速酒的发酵和成熟, 并可消除酒的异味, 提高酒的档次。

随着人们生活水平的提高和保健意识的增强, 人们逐渐把目光转向常温远红外陶瓷制品这类健康型“绿色陶瓷”产品。我国自 90 年代开始进行常温远红外陶瓷材料的研究, 取得了初步进展, 开发了部分制品。如远红外辐射搪瓷—电热膜^[4]和远红外辐射加热器等^[5]。但是, 未见有关常温下高效远红外日用陶瓷产品研制的报导。本研究研制出一种常温高效纳米远红外陶瓷粉和远红外日用陶瓷产品。

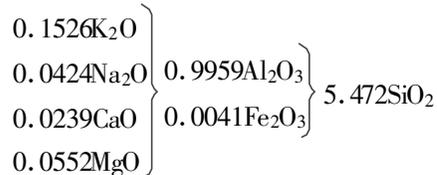
2 实验

2.1 实验原材料

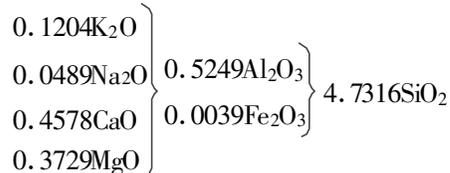
ZnOCl₂·8H₂O, Al(NH₄)(SO₄)₂, 氨水, 工业纯 MgCl₂, SiCl₄, TiCl₄, YCl₃, PdCl₃, Span—60, Tween—60, O. P, PEG, CMC, MgO, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Y₂O₃, Pd₂O₃, 化学纯。

实验用普通日用瓷坯料及基釉均由景德镇陶瓷股份有限公司提供。

坯式为:



基釉的釉式为:



2.2 实验配方

(1) 液相共沉淀法制备远红外陶瓷粉的配方如表 1 所示。

(2) 固相合成法制备远红外陶瓷粉的配方如表 2 所示。

(3) 远红外日用瓷釉配方如表 3 所示。

2.3 工艺流程

(1) 液相共沉淀法制备工艺

配料—溶解—加表面活性剂—共沉淀—过滤水洗—脱水处理—干燥—气流粉碎—性能检测—备用

(2) 固相合成法工艺

配料称量—球磨混合—高温合成—磨细—过筛—性能检测—备用

(3) 远红外日用陶瓷样品制备工艺

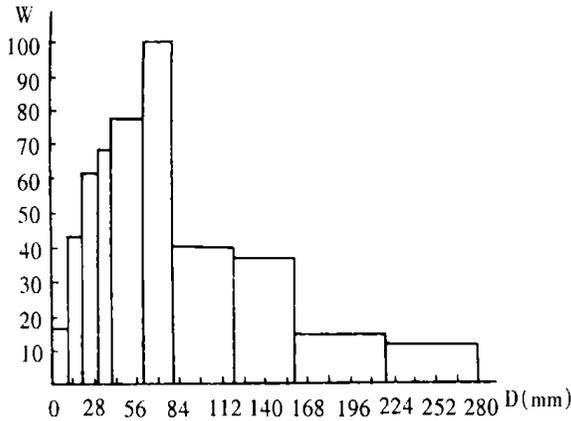


图 1 直方分布图

Fig. 1 The stalight square distribution figure

用 Y-4 型 X-射线衍射仪分析远红外陶瓷粉的相组成。采用 SS-75 型光电光泽计与 HX-244 型显微硬

度计测定釉面光泽度和显微硬度。

3 结果与讨论

3.1 制备工艺对远红外陶瓷粉颗粒尺寸和形貌的影响

采用 X-光小角散射法,对配方号 F₁ 的测试结果如表 4 和图 1 所示。实验仪器:3014X 光衍射光谱仪—Kratky 小角测角仪,射线:CoK_α。

采用 ST-03 型比表面积分析测试仪测定远红外陶瓷粉(配方号 F₁—F₆)的结果如表 5 所示

本研究采用纳米粒子制备技术中液体处理方法之一:共沉淀法,由于在采用静电机制和空间位阻机制控制沉淀反应的基础上,在干燥前引入表面活性剂 S.T.O 实施脱水处理工艺,通过脱去凝胶表面由吸附水、结构配位水而非架桥羟基等组成的“水膜”,控制了干燥和煅烧过程中硬团聚体的形成,从而制备出纳米级远红外陶瓷粉。而用固相合成法制备远红外陶瓷粉工

表 4 X 光小角散射的测试结果

Table 4 The testing results of small angle X-ray scattering

粒度间隔(nm)	相对分布频度	重量百分数(wt%)	累积百分数(wt%)
1~10	16.7	1.6	1.6
10~20	43.5	4.5	6.1
20~30	61.7	6.4	12.5
30~40	68	7.1	19.6
40~60	78	12.1	31.7
60~80	100	20.9	52.6
80~120	37.9	16.5	69.1
120~160	36.7	15.3	84.4
160~220	12.9	8.1	92.5
220~280	11.9	7.5	100

平均粒度 $D=97.8(\text{nm})$

表 5 远红外陶瓷粉比表面积的测试结果

Table 5 The specific surface area testing results of far-infrared ceramic powders

配方号	比表面积(m^2/g)	平均粒径(nm)	配方号	比表面积(m^2/g)	平均粒径(nm)
F ₁	19.0	96	F ₄	0.16	10700
F ₂	21.4	81	F ₅	0.14	12200
F ₃	20.0	88	F ₆	0.12	14200

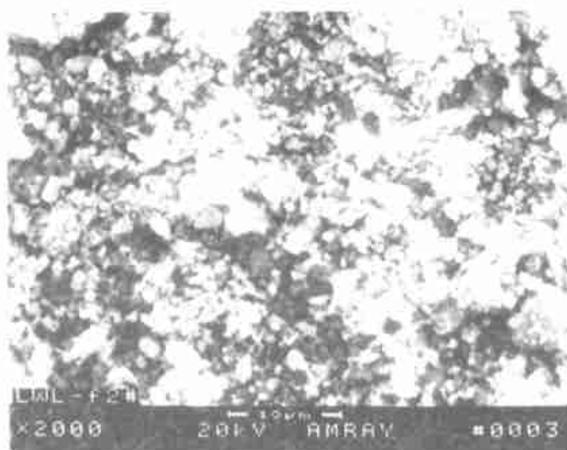
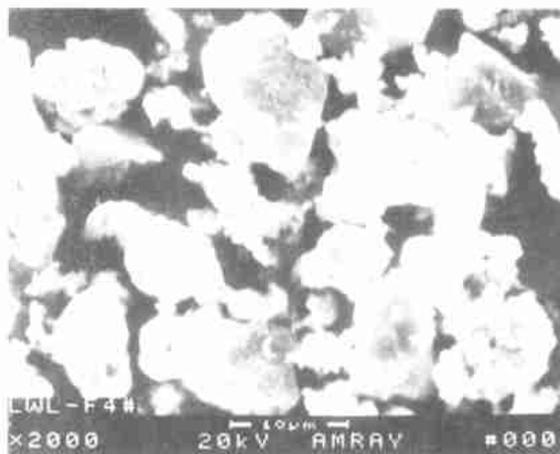
(a) 配方 F₁(b) 配方 F₄

图2 远红外陶瓷粉的SEM照片

Fig.2 SEM photographs of far-infrared ceramic powders

表6 样品的法向全辐射发射率(ϵ_n)测试结果

Table 6 The normal radiation properties testing results of samples

配方号	法向全辐射发射率(ϵ_n)	配方号	法向全辐射发射率(ϵ_n)
F ₁	0.93	F ₄	0.82
F ₂	0.82	F ₅	0.78
F ₃	0.94	F ₆	0.83

表7 在1mm³体积中粒子数与总表面积值Table 7 The particle number and the total surface in 1mm³ volume

正立方体棱长	1mm ³ 体积中粒子数	单个粒子表面积	总表面积
1mm	1个	6mm ²	6mm ²
1 μ m	10 ⁹ 个	6 \times 10 ⁻⁶ mm ²	6 \times 10 ³ mm ²
1nm	10 ¹⁸ 个	6 \times 10 ⁻¹² mm ²	6 \times 10 ⁶ mm ²

艺是:经900—1300℃煅烧后,球磨20小时。这种制备工艺获得的远红外陶瓷粉平均粒径为10—15 μ m。采用扫描电镜观察其颗粒形貌,液相共沉淀法制备的远红外陶瓷粉的颗粒呈球形,如图2(a)所示,固相合成法制备的远红外陶瓷粉体的颗粒呈多棱形(如图2(b)所示)。

3.2 远红外陶瓷粉的细度对远红外辐射性能的影响

把不同配方和不同工艺制备的远红外陶瓷粉分别用胶混合均匀后粘贴在60 \times 60mm铝板上,粘贴厚度为1mm,样品加热到80℃,测定样品法向全辐射发射

率,其结果如表6所示

从表4、表5、图1、图2可以看出,液相共沉淀法与固相合成法制备的远红外陶瓷粉比较显著不同点是:用液相共沉淀法制备的远红外陶瓷粉颗粒很细,达到纳米级。而且颗粒大小均匀,呈球形。细小均匀的远红外陶瓷粉对光的吸收很大,根据基尔霍夫定律,在相同温度和相同入射波长条件下,物体的吸收率(α)等于物体的发射率(ϵ),即 $\epsilon=\alpha$ 。因此,粒度越小,红外辐射发射率越高。

另外,用液相共沉淀法制备的远红外陶瓷粉总表

表 8 远红外釉的发射率和釉面质量的测试结果

Table 8 The radiation rate and glaze quality testing results of far-infrared ceramic glazes

配方号	发射率	光泽度	显微硬度 (Mpa)	外观质量	釉面颜色
A ₁₁	0.80	106.1	600.1	无针孔、气泡	白色
A ₁₂	0.83	109.2	613.7	无针孔、气泡	乳白
A ₁₃	0.85	111.5	630.8	无针孔、气泡	淡黄
A ₁₄	0.87	114.9	640.9	有少量小气泡	象牙黄
A ₂₁	0.70	104.6	605.2	无针孔、气泡	白色
A ₂₂	0.72	108.6	615.4	无针孔、气泡	乳白
A ₂₃	0.76	110.8	632.7	无针孔、气泡	淡黄
A ₂₄	0.80	111.0	644.8	有少量小气泡	象牙黄
A ₃₁	0.82	107.2	595.8	无针孔、气泡	白色
A ₃₂	0.84	109.8	612.8	无针孔、气泡	乳白
A ₃₃	0.86	112.8	625.8	无针孔、气泡	淡黄
A ₃₄	0.88	115.8	639.1	有少量小气泡	象牙黄
A ₄₁	0.71	104.2	592.3	无针孔、气泡	白色
A ₄₂	0.73	104.9	610.6	无针孔、气泡	乳白
A ₄₃	0.77	106.8	616.7	无针孔、气泡	淡黄
A ₄₄	0.80	108.3	631.6	有少量小气泡	象牙黄
A ₅₁	0.6	96.0	607.3	无针孔、气泡	白色
A ₅₂	0.65	97.2	616.7	无针孔、气泡	乳白
A ₅₃	0.68	97.8	633.2	无针孔、气泡	淡黄
A ₅₄	0.72	98.2	644.2	有少量小气泡	象牙黄
A ₆₁	0.70	100.2	590.2	无针孔、气泡	白色
A ₆₂	0.78	104.4	608.3	无针孔、气泡	乳白
A ₆₃	0.80	107.9	615.7	无针孔、气泡	淡黄
A ₆₄	0.82	109.8	625.6	有少量小气泡	象牙黄

面积很大, 相对整体粒子而言, 表面分布的原子比例很大。例如, 我们将棱长为 1mm 的正方体分成棱长为 1 μ m 的正方体和棱长为 1nm 的正方体, 其粒子数与总表面积值见表 7。

从表 7 可以看出, 随着远外红陶瓷粉颗粒变细, 总表面积大大增加, 表面原子数也显著增多, 表面能也随之增大, 也就增大了粉体表面的活性。因此, 由液相共沉淀法制备的远红外陶瓷粉的表面活性远远大于由固相合成法制备的远红外陶瓷粉的表面活性。从而显著提高了远红外陶瓷粉辐射发射率。

3.3 稀土氧化物和过渡金属氧化物的添加对远红外陶瓷粉辐射性能的影响

从表 6 可知, 在同一数量级大小的颗粒中, F₂ 的发射率小于 F₁ 和 F₃ 的发射率, 同样, F₅ 的发射率小于 F₄ 和 F₆ 的发射率; 比较它们的化学组成, F₂ 和 F₅ 中不含 Y₂O₃ 和 Pd₂O₃, 实验结果表明, Y³⁺ Pd³⁺ 都具有活化催化作用, 添加少量的稀土和微量的过渡金属氧化物可以显著提高远红外辐射发射率。

稀土元素的原子构造可以用 4fⁿ5d¹6s² 表示, n 从 0 变化到 14, 外层价电子是 5d¹6s²。故稀土元素随原子

序数的增加, $4f^n$ 逐渐被填满。当在远红外陶瓷粉中加入稀土氧化物时, 因远红外陶瓷粉中含大量的 TiO_2 , TiO_2 是光触媒的半导体, 充满电子的价电子带, 由能传导电子的传导带和不能存在电子的禁带构成。由于其外层的价电子带存在, 当一定能量的光照射到远红外陶瓷粉时, 稀土元素价电子带会俘获光催化电子, 所以 TiO_2 产生的电子大部分被稀土元素的外层价电子带(为正三价)所俘获, 这样便产生更多的空穴。故加入稀土氧化物的远红外陶瓷粉所产生的电子、空穴浓度远远高于未引入稀土氧化物的远红外陶瓷粉。因陶瓷材料大部分为多晶体介质材料, 而介质晶体材料的红外辐射特性在远红外短波范围主要与电子或电子空穴有关, 所以电子一空穴浓度的增加, 会使材料的红外辐射加强^[6]。

在远红外波段范围, 材料的红外辐射主要是因其粒子振动引起偶极矩变化而产生的, 根据对称性选择定则: 粒子振动时的对称性越低, 偶极矩的变化就越大, 其红外辐射性能就越强。而降低粒子振动对称性的主要因素是晶格畸变。当远红外陶瓷粉中添加 Pd_2O_3 和 Y_2O_3 时, 因锻烧时合成的堇青石、莫来石, 属结构不紧密晶体, 此时 Pd^{3+} 、 Y^{3+} 等离子易固溶于其中引起晶格畸变, 同时, Pd^{3+} 、 Y^{3+} 与 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 等电价及半径均不相等, 当其形成固溶体时引起晶格畸变, 这些都降低了振动的对称性, 提高了晶格振动活性, 从而提高了材料的远红外辐射发射率。

3.4 远红外陶瓷粉在釉中的掺入量对远红外陶瓷釉的辐射发射率和釉面质量的影响

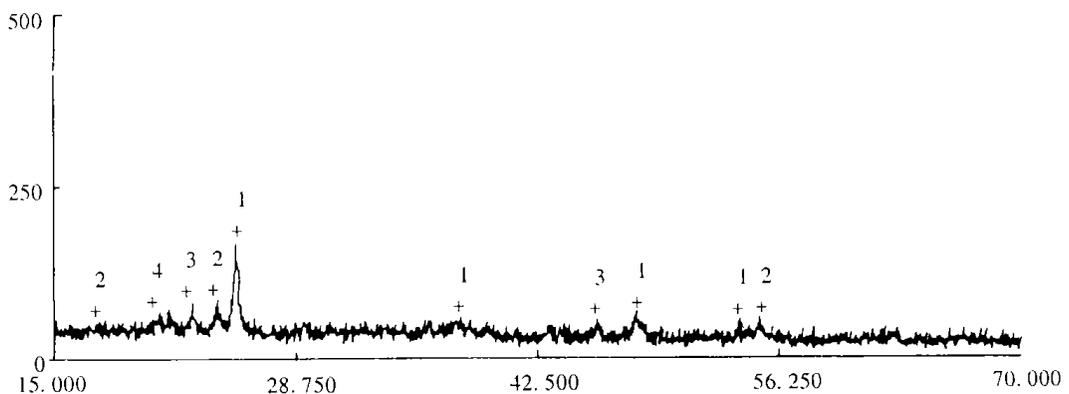
远红外陶瓷釉的发射率和釉面质量的测试结果如表 8 所示。

从表 8 可看出, 远红外陶瓷釉法向全波辐射发射率、光泽度、显微硬度随远红外陶瓷粉添加量的增加而提高。外观质量当远红外陶瓷粉添加量达到 20wt% 时, 才出现少量气泡, 釉面颜色随远红外陶瓷粉的添加量的增多而由白色逐渐变黄色。由于 ZrO_2 、 TiO_2 的乳浊效果提高了釉面的光泽度。远红外陶瓷粉中含 TiO_2 量比较高, 当远红外陶瓷粉添加量超过 10wt%, 釉面颜色逐渐变黄, 这是金红石相存在所致。远红外陶瓷粉中含 Al_2O_3 量比较高, 当釉中添加一定量的远红外陶瓷粉后, 提高了釉中 Al/Si 比值, 从而提高了釉面硬度。

本研究制备的远红外陶瓷粉是 $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-ZrO_2$ 系统, 属白色陶瓷系统, 外加少量 Y_2O_3 和 Pd_2O_3 起激活催化作用, 此系统以金红石、堇青石、莫来石、锆石等为主要晶相, 具有高的远红外辐射发射率。其 X 射线衍射图(配方号 F_1) 见图 3。

当远红外陶瓷粉在釉中添加量为 10wt% 时, 从陶瓷断面 SEM 照片(见图 4)中可见, 坯釉结合情况良好。

综合考虑远红外陶瓷釉辐射性能、釉面质量、颜色和成本等因素, 远红外陶瓷粉(选择配方 F_1) 在基釉中的添加量以 10wt% 为佳, 其发射率达到 0.83, 其它性能均达到国家日用瓷标准要求。



1. 金红石 2. 锆石 3. 堇青石 4. 莫来石

1. TiO_2 ; 2. $ZrSiO_3$; 3. $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$; 4. $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

图 3 试样的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of the sample

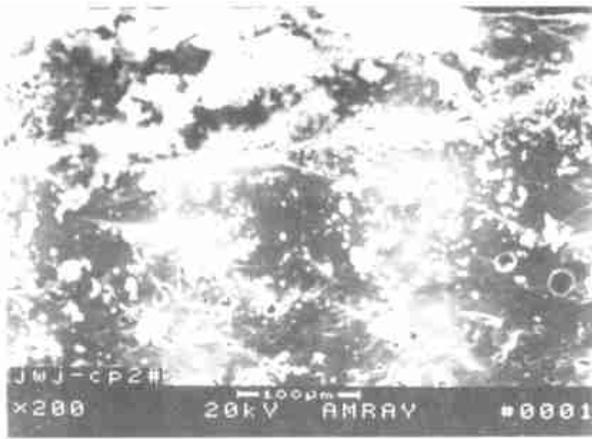


图4 远红外陶瓷餐具(样品A₁₂)坯釉结合的SEM照片

Fig.4 SEM photograph of body-glaze intermediate layer of the far-infrared ceramic table ware (sample A₁₂)

4 结 论

(1) 液相共沉淀法制备的纳米级远红外陶瓷粉的法向全辐射发射率达到94%，而固相合成法制备的远红外陶瓷粉的法向全辐射发射率仅为83%，因此，在化学组成相同时，远红外陶瓷粉颗粒愈细，其发射率愈大。

(2) 加入少量稀土氧化物和微量过渡金属氧化物，

提高远红外陶瓷粉体材料晶格振动活性，且具有激活催化作用，从而显著提高远红外陶瓷粉的法向全辐射发射率。

(3) 随着远红外陶瓷粉在普通陶瓷基釉中的添加量增多，远红外陶瓷釉中的辐射性能相应提高，釉面光泽度和显微硬度也提高，但釉面颜色逐渐由白变黄，且添加量大于20wt%时，釉面质量明显下降。综合考虑各因素对远红外陶瓷釉性能和质量的影响，远红外陶瓷粉在日用陶瓷基釉中的最佳添加量为10wt%，其远红外法向全辐射发射率达到83%，且釉面质量优良。

参 考 文 献

- 1 钦征骑主编. 新型陶瓷材料手册. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996
- 2 张纯彦, 魏美玲. 常温远红外陶瓷辐射材料的研究. 工业陶瓷, 1991(3): 15-19
- 3 陈沛琨, 颜鸣泉. 远红外辐射纤维材料及其应用. 第九届全国复合材料学术会议论文集, 1996
- 4 蒋伟忠. 复合型远红外搪瓷釉的研究. 中国搪瓷, 1993(6): 12-17
- 5 吴玮, 汪旭涛, 耿力力. 高效远红外辐射釉料. 应用红光电子学, 1989(7): 16-18
- 6 胡海泉等. 复合型抗菌陶瓷的研究. 中国陶瓷, 1998(3): 18-22