

节能型搪瓷涂层烧成工艺及其性能研究

严春进, 杨峻, 崔浩然

(南京工业大学 机械与动力工程学院, 南京 210009)

[摘要] 介绍了一种低温搪瓷釉的助熔剂,有效将搪瓷的烧成温度降至 800 ℃ 以下,研究了烧成温度和保温时间对搪瓷层耐酸性能、抗机械冲击性能以及耐温急变性能的影响。结果表明:所制备搪瓷层的耐酸性能、抗冲击性能以及耐温急变性能都达到了国家优等品的标准,随着烧结温度的提高和保温时间的延长,搪瓷层的耐酸性能和抗机械冲击性能均提高。最后,运用有限元分析软件 ANSYS 分析了搪瓷层的传热性能,以及热应力对搪瓷层稳定性的影响。

[关键词] 搪瓷层;耐酸性能;抗机械冲击性能;耐温急变性能;有限元分析

[中图分类号] TG174.452

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0044-04

The Sintering Process and Performance Study on Energy-efficient Enamel Coating

YAN Chun-jin, YANG Jun, CUI Hao-ran

(School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

[Abstract] A flux of low-temperature enamel glaze was introduced, with which the sintering temperature of the enamel was put down to 800 ℃. The effects of sintering temperature and holding time on the acid corrosion resistance, impact resistance and thermal shock resistance of enamel coating were investigated. The experiment results showed that the acid corrosion resistance, impact resistance and thermal shock resistance had all reached to the national superior product standard, and the acid corrosion resistance and impact resistance were improved with the increase of sintering temperature and holding time. At the end, the effect of thermal conduction and thermal stress on enamel coating stability was investigated with the commercial software ANSYS.

[Key words] enamel coating; acid corrosion resistance; impact resistance; thermal shock resistance; finite element analysis

搪瓷制品不仅具有金属材料的物理性能和金属制品的功能,还具有瓷层的各种物理化学性能,具有很好的化学稳定性和机械性能,在工业中可作为设备防腐涂层使用。影响搪瓷性能的因素很多,如瓷釉的配方及涂搪后的烘干时间、烧成温度、保温时间等工艺参数^[1]。降低耐酸搪瓷的烧成温度,可有效降低工业生产中的能耗,达到节能目的。目前所用的工业耐酸搪瓷的烧成温度大多在 800~1 000 ℃^[2-3],文中制备了一种烧成温度降至 800 ℃ 以下,并且具有优良性能的低温搪瓷釉,研究烧成工艺对其耐酸性能、抗机械冲击性能以及耐温急变性能的影响,在此基础之上,基于有限元软件 ANSYS 分析了搪瓷层对热管传热性能和热应力对热管稳定性的影响。

1 试验

1.1 试样制备

以碳钢为基体材料,加工成 40 mm×20 mm×2 mm 的长方形块,经过脱脂、酸洗、中和、干燥等处理工序后待用^[4]。

低温烧制搪瓷釉的配制原则是把各种不同熔点的原料按一定配比混合熔融,使搪瓷烧成温度显著降低^[5]。搪瓷的烧成温度由瓷釉的熔度决定,而助溶剂的含量决定着瓷釉的熔度,所以为了降低搪瓷的烧成温度,瓷釉配方中需合理选择助熔剂并增加其含量,本试验选用的主要瓷釉助熔剂是碱金属氧化物、两性氧

[收稿日期] 2011-11-23; **[修回日期]** 2011-12-20

[基金项目] 江苏省重大科技成果转化资金项目(BA2009006)

[作者简介] 严春进(1986—),男,江苏南通人,硕士生,主攻热管腐蚀与防护材料。

[通讯作者] 杨峻(1965—),女,江苏南京人,副教授,主要研究方向为热管技术及工程化应用。

化物和含钾钠硅化合物的混合物^[6-8]。本试验研制的搪瓷釉料的主要成分见表 1,通过熔度的计算以及有经验公式相比较,得出此配方的烧成温度在 730~800 ℃ 之间。

表 1 搪瓷釉的主要成分
Tab.1 Main composition of enamel glaze

成分	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ SiF ₆	助熔剂
质量分数/%	57.2	12.0	3.5	3.7	2.9	20.7

根据表 1 的配比称取原料,混匀后熔融,将熔融的粉料倒入冷水中,冷淬为搪瓷釉料,釉料进行球磨破碎

表 2 磨加物的配比
Tab.2 The ratio of mill addition

成分	釉块	石英	粘土	硼砂	NaNO ₂	Ba(MnO ₄) ₂	Sb ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃
质量分数/%	87.7	6.2	3.5	0.4	0.4	0.6	0.6	0.6

1.2 测试方法

1) 耐酸性能。在参考 GB/T 7989—2003 的基础上,结合实际工业生产中搪瓷耐硫酸腐蚀性能的测试方法,选取烧成温度 730~790 ℃、保温时间 3~6 min 的搪瓷试片,在 30%(质量分数)的沸腾硫酸溶液中腐蚀 3 h,按式(1)计算试件单位面积上的质量损失率 V_k 。

$$V_k = (m_1 - m_2) / (S \times 10^{-4} \times t) \tag{1}$$

式中: V_k 单位为 $g/(m^2 \cdot d)$; m_1 为初始质量, g ; m_2 为试验后质量, g ; t 为腐蚀时间, d ; S 为被腐蚀部分的面积, cm^2 。

2) 抗机械冲击性能。依据 GB/T 7990—2002,选用直径为 12.5 mm,质量为 110 g 的钢球,按式(2)计算搪瓷层的抗机械冲击性能。

$$\omega = m \cdot g \cdot h \tag{2}$$

式中: ω 为冲击功, J ; m 为钢球的质量, g ; g 为重力加速度,其值为 9.807 m/s^2 ; h 为 3 块试样的冲击高度平均值, mm 。

3) 耐温急变性能的测试依据 GB/T 11418—89 进行。

2 结果及分析

2.1 形貌分析

试验中目视在 750 ℃ 烧结 4 min 的搪瓷涂层,瓷层表面光洁平整,光泽度与致密度优良,无明显气泡、裂纹等缺陷,在扫描电子显微镜下观察时,瓷层仍然平整致密,在钢板上均匀分布,无明显缺陷。

2.2 耐酸腐蚀性能

从图 1 可以看出,在耐酸性试验中,试片的质量损失率在 $2.2540 \sim 2.2585 \text{ g/(m}^2 \cdot d)$ 之间,采用不同

后过 200 目筛。根据表 2 的配比称取磨加物原料,添加无水乙醇,球磨机转速为 300 r/min,球磨时间为 48 h,将球磨后的釉浆陈化 3~5 d,备用。在球磨过程中,无水乙醇作为溶剂和助磨剂,粘土可调节釉浆的 pH 值,且能使料浆形成稳定的悬浮状态^[9]。涂搪方法采用人工浸渍法,将处理好的钢板浸入釉浆中,保证瓷釉在钢板上的平整性,取出后在 100 ℃ 干燥 10 min,表面形成一层淡蓝色粉状胚体,之后将胚体放入箱式炉中于 750 ℃ 烧结 3~4 min。

的烧成工艺,质量损失率变化不大。还可以看出,随着保温时间的延长和烧成温度的提高,质量损失率呈下降趋势,说明延长保温时间和提高烧成温度可以提高搪瓷层的耐酸性能。在搪瓷烧结过程中,会形成以连续、粘滞的 SiO_4 四面体为骨架的网络结构,这种网络结构越完整,耐酸性能越好,烧成温度的提高以及保温时间的延长都有利于二氧化硅浸入到瓷釉的网络结构中,提高硅酸盐网络结构的完整性,从而提高搪瓷层的耐酸性能。

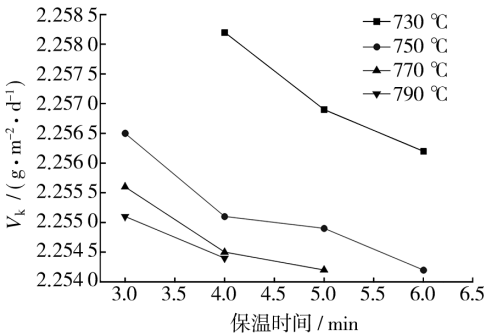


图 1 烧成温度和保温时间对搪瓷层耐酸性能的影响
Fig.1 The effect of sintering teamperature and holding time on acid corrosion resistance of enamel coating

2.3 抗机械冲击性能

由图 2 可以看出,所制备的低温耐酸搪瓷均有较好的抗机械冲击性能,试样的抗冲击高度最低为 1 640 mm,最高为 1 750 mm,根据公式算出抗冲击功最高为 1.925 J。还可以看出,随着烧成温度的提高和保温时间的延长,抗冲击高度呈现上升趋势。烧成温度越高,熔融的瓷釉对金属基体表面的侵蚀作用越强,使得金属表面愈加凹凸不平,瓷釉跟粗糙的表面形成了机械镶嵌,因此结合越牢靠,密着性能越好。保温时间越长,搪瓷层在基材表层的渗透及扩散越深入,使得二者具有较深的齿状密着,密着性能更好。

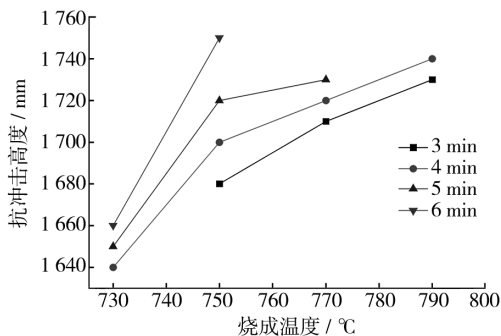


图2 烧成温度和保温时间对搪瓷层抗冲击高度的影响
Fig. 2 The effect of sintering teamperature and holding time on highness of impact resistance of enamel coating

2.4 耐温急变性能

换热管的温度要经常变化,由于搪瓷层和金属的膨胀系数不同,温度的急剧变化会在搪瓷层和金属基体上分别产生压、拉应力,从而出现搪瓷层破碎。作为换热管保护层——搪瓷,在耐温急变方面,温差变化越大,性能越好。耐温急变测试结果见表3,水温为20℃。

表3 搪瓷层的耐温急变性能

Tab.3 Capability of thermal shock resistance of enamel coating

序号	$t_1/^\circ\text{C}$	$t_2/^\circ\text{C}$	$t_3/^\circ\text{C}$	$t'/^\circ\text{C}$	$t/^\circ\text{C}$
1	460	480	500	480	460
2	540	480	480	500	480
3	520	500	540	520	500
4	520	560	540	540	520
5	540	460	540	520	500
6	520	500	540	520	500
7	540	540	540	540	520
8	500	500	560	520	500
9	560	520	540	540	520

注: t' 表示三个不同试样耐最高温度的平均值, t 为试样耐温急变的温度。

由表3可以看出,这九组试验所测得的耐温急变的温度在460~520℃之间,国家优等搪瓷的要求是耐温急变温度在450℃以上,说明本试验烧制的搪瓷制品都超过了国家优等搪瓷的标准。这种优秀的耐温急变性能与搪瓷层和金属之间形成的界面结合形式密切相关,由于搪瓷层与金属形成齿状结合,这种复杂的形状使其能承受更大的应力载荷,同时使搪瓷层受到的一部分应力载荷转移到金属基体上,因此搪瓷层具有优良的耐温急变性能。

3 数值模拟

3.1 模拟模型

以碳钢的搪瓷热管为工程背景,考虑 $\phi 51\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 瓷层在內的搪瓷热管,搪瓷层厚度为0.5 mm,管内蒸汽温度为170℃,外管壁烟气温度为400℃,内压

为0.8 MPa。由于热管几何和边界条件的对称性,采用有限元分析软件ANSYS10.0进行模拟计算。本研究忽略温度的变化对材料物理性能参数的影响,在模拟过程中假设搪瓷层各向同性,搪瓷热管的周向温度相等,温度场的分布是稳态的。碳钢和搪瓷的热力学性能参数见表4,其中 E 为弹性模量, α 为线膨胀系数, ν 为泊松比, λ 为导热系数。

表4 材料的基本物理性能参数

Tab.4 Basic physical parameters of materials

材料	E/GPa	α $/(\times 10^{-6}\text{ K}^{-1})$	ν	λ $/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
碳钢	205	46.5	0.25	45
搪瓷	78.4	32	0.23	1.05

3.2 数值模拟的结果和讨论

一般而言,较大的热应力会导致瓷层和基体界面产生微裂纹,微裂纹会向界面方向扩展形成宏观裂纹,搪瓷热管作为一种常见的传热元件,宏观裂纹的产生会导致涂层发生撕裂和混合性失效。本研究对一种常见工况进行了热应力分析,分析结果见图3—5。

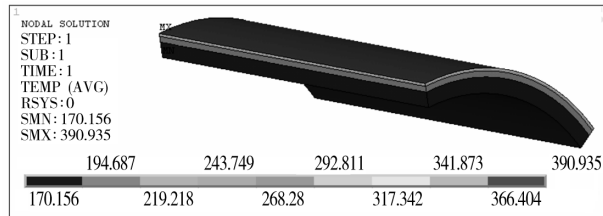


图3 搪瓷热管的温度分布云图

Fig. 3 Temperature distribution cloud of enamel heat pipe

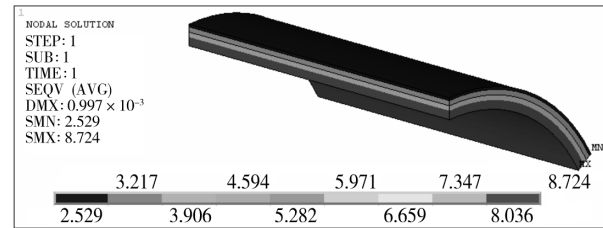


图4 搪瓷热管的结构应力云图

Fig. 4 Structural stress cloud of enamel heat pipe

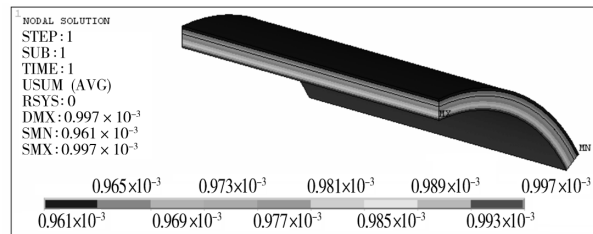


图5 搪瓷热管的结构变形云图

Fig. 5 Structural deformation cloud of enamel heat pipe

从图3可以看出,搪瓷热管内表面的温度变化不大,外表面的温度降了大约9℃。还可以看出,搪瓷层侧外表面是温度变化梯度最大的区域,这是由于搪瓷

层导热系数低,烟气与搪瓷层的对流传热性能差所致,热应力的最大值就会出现在此区域,故这个区域的搪瓷层最容易发生损坏、腐蚀等状况,所以应该特别关注此区域搪瓷层的变化情况。

从图 4 可以看出,应力从外表面到内表面逐渐增加,最大位移为 0.997×10^{-3} mm,最大应力发生在热管的内表面,其它可能出现较大应力的位置为搪瓷与碳钢的过渡层处。

从图 5 可以看出,在内压和热载荷作用下,搪瓷层外表面的变形最小,说明搪瓷热管在工作状况下比较稳定。

4 结论

1) 在文中涉及的耐酸性能测试条件下,随烧成温度的提高和保温时间的延长,搪瓷层的耐酸性能提高。

2) 制备的低温耐酸搪瓷具有优良的抗机械冲击性能,且随着烧成温度的提高和保温时间的延长,抗机械冲击性能有所提高。

3) 根据有限元模拟分析,搪瓷层对热管传热的影响显著,热应力对稳定性能的影响不是很大。

(上接第 32 页)

表 2 显示,随着试验时间的延长,3 种防腐层的阴极剥离距离明显增大。对比 3 种防腐层的抗阴极剥离性能,−1.0 V 及 −1.5 V 时,3PE 防腐层在 48 h 试验中表现出阴极剥离距离略微大于另两者,可能是因为 48 h 的试验时间不足以显现 3 种防腐层的抗阴极剥离性能。但无论是 48 h 还是 168 h 的试验,都反映出热收缩套和热收缩带不能抵抗因过负的阴极极化带来的剥离效应,特别是热收缩套,在 −3.0 V 的极化电压下表现出较差的抗阴极剥离性。

由表 2 还可得知,3PE 防腐层的阴极剥离与温度有着密切的关系,在不同的阴极极化电位下,阴极剥离距离均随温度升高而明显增大。

3 结论

1) 当管道防腐层存在缺陷时,对其进行保护的阴极保护电流会随着阴极保护电位的负移而增大。在防腐层发生阴极剥离的过程中,−1.0 V 和 −1.5 V 的阴极保护电位使得试样的阴极保护电流随时间的延长呈减小趋势,而在负于析氢电位的极化电位下,试样的阴极保护电流存在一定的波动性。

2) 当阴极保护电位负于 −1.5 V 时,聚乙烯防腐层与金属基体之间会出现较大距离的阴极剥离,热收缩带(套)的阴极剥离效应远大于 3PE 防腐层。随着保护电位的负移,3 种防腐层的阴极剥离距离均有一

[参 考 文 献]

- [1] 卢进标,陆阶平,陈干民,等. 中国搪瓷手册[M]. 北京:轻工业出版社,2001.
- [2] 徐子阳. 低温无底釉耐酸搪瓷釉的研制[J]. 玻璃与搪瓷, 2005,33(2):24–26.
- [3] 张进超,王德庆,齐若滨. 无底釉一次涂搪法制备搪瓷层工艺研究[J]. 大连交通大学学报,2008,29(1):99–103.
- [4] 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(自然科学版),2008,30(2):90–93.
- [5] 邵规贤,苟文彬,闻瑞昌,等. 搪瓷学[M]. 北京:轻工业出版社,1983.
- [6] 殷海荣,陈福,武丽华. 硼酸盐低温玻璃的研究进展[J]. 无机盐工业,2005,37(10):10–12.
- [7] ZHOU M, LI K, SHU D, et al. Corrosion Resistance Properties of Enamels with High B_2O_3 - P_2O_5 Content to Molten Aluminum[J]. Materials Science and Engineering, 2003,A346:116–121.
- [8] 魏炜. 搪加物选用初探[J]. 中华手工,1996,17(4):28–32.
- [9] 饶晓晓,胡树兵,钱得书. 钛合金搪瓷涂层的制备与性能研究[J]. 电镀与涂饰,2010,29(1):50–52.

定程度的增加,聚乙烯热收缩套(带)表现得更为明显,说明过负的阴极保护电位并不能起到更好保护钢质管道的作用。

3) 在相同的实验条件下,3PE 防腐层的阴极剥离距离会随着时间的延长和温度的升高而增大。

[参 考 文 献]

- [1] 张其滨,刘金霞,赫连建锋. 管道 3EP 涂层的阴极剥离性能研究[J]. 腐蚀与防护,2006,27(7):331–333.
- [2] 杨印臣. 埋地钢质管道最大保护电位的探讨[J]. 材料保护,2007,40(12):67–69.
- [3] REDDINGER Jerry L, HILLMAN Kenneth M. Turning the Properties of Polyurea Elastomer Systems via Raw Material Selection and Processing Parameter Modulation[J]. Footwear and CASE Session,2001:1–6. (余不详)
- [4] SMITH A G, DICKIE R A. Adhesion Failure Mechanisms of Primers[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev,1978, 17(1):42–44.
- [5] 王德增. 管道防腐涂层防腐性能优化研究[D]. 东营:中国石油大学(华东),2009.
- [6] GB/T 23257–2009,埋地钢质管道聚乙烯防腐层[S].
- [7] 龚敏,余祖孝,陈琳. 金属腐蚀理论及腐蚀控制[M]. 北京:化学工业出版社,2009:38,48.
- [8] 闫茂成,王俭秋,柯伟. 埋地管线覆盖层下阴极保护的有效性[J]. 中国腐蚀与防护学报,2007,27(5):257–262.