

琺瑯制品的热稳定性

К. П. 阿札罗夫著

輕工業出版社

珉瑯制品的热稳定性

K. П. 阿札罗夫 著

华东化工学院硅酸盐教研组 译

輕工業出版社

1958年•北京

內 容 介 紹

在这本小册子中，说明了珐琅层受热损坏的原因，及其预防的方法。又叙述了测定珐琅制品应力及热稳定性的方法，也叙及珐琅层耐热性和对冻结融解交替作用抗阻的测定方法。

这本小册子写给珐琅车间的技术工作者，以及工厂实验室中的科学研究工作者阅读。

K. П. Азаров

Термическая стойкость эмалированных изделий

(本書根据苏联国立冶金出版社 1954 年莫斯科版譯出)

珐琅制品的热稳定性

K. П. 阿札罗夫 著

华东化工学院硅酸盐教研组 譯

輕工業出版社出版

(北京市广安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 099 号

北京市印刷一厂印刷

新华書店發行

737×1092 公厘 1/32 · $\frac{50}{32}$ 印張 · 49,000 字

1958 年 12 月第 1 版

1958 年 12 月北京第 1 次印刷

印数：1—3,000 定价：(10) 0.16 元

統一書号：15042·505

目 录

一、影响珐瑯面層热稳定性的因素	4
1. 珐瑯的热稳定性	4
2. 在珐瑯層中的应力	6
3. 金屬与珐瑯層的热膨胀系数	12
4. 珐瑯層的厚度	13
5. 制品的形狀	14
6. 加热与冷却的情形	16
二、珐瑯層热稳定性的测定法	17
1. E. B. 顧克林法	18
2. 沸水法	19
3. 滴水法	19
4. 週期(循环)法	20
5. 样品的总加热法	22
6. 其他方法	25
三、测定珐瑯層耐热性的方法	25
1. 珐瑯層下金屬氧化程度的测定	26
2. 测定耐热珐瑯層的热稳定性	28
四、测定珐瑯層抵抗冷冻和融解交替作用的方法	29
1. 珐瑯層孔隙結構的研究	29
2. 珐瑯層对冷冻和融解抵抗力的测定	30

一、影响珐瑯面层热稳定性的因素

耐温度剧变的能力，是珐瑯制品质量重要指标之一。

当使用珐瑯制品时，往往会受到频繁而剧烈的温度波动（骤冷与骤热，凝結与融化）。温度剧变，可能引起应力，超过珐瑯質的强度極限，而使珐瑯層损坏。

在大多数情况下，厨房珐瑯餐具、化学工業和食品工業設備，以及其他制品，由于珐瑯面層热稳定性不够而引起的损坏，較化学侵蝕的結果所引起的损坏，要發生得早。

确定珐瑯層热稳定性的最重要因素，有下列几种：

1) 珐瑯質（熔塊）的热稳定性；2) 加热与冷却时，珐瑯層內所产生的应力；3) 珐瑯層与金屬热膨胀系数的差異程度；4) 珐瑯層与金屬的厚度；5) 制品的形狀；6) 珐瑯層加热与冷却的情况；7) 珐瑯層与金屬的結合强度。

1. 珐瑯的热稳定性

普通玻璃与珐瑯，抵抗温度剧变的力量不强。为了表示玻璃的热稳定系数 K ，已有人建議了好几个方法。一般的講，它們也适用于珐瑯。最广泛采用的公式为：

$$K = \frac{P}{\alpha E} \sqrt{\frac{\lambda}{c \cdot d}}, \quad (1)$$

式中 K ——热稳定性系数；

P ——玻璃的抗張極限强度；

α ——热膨胀系数；

E ——彈性系数；

λ ——导热系数;

c ——比热;

d ——密度。

及

$$t - t_0 = \frac{R_{\text{нзг}}(1 - \sigma)}{\alpha E} \quad (2)$$

式中 t 与 t_0 ——加热与冷却温度;

$R_{\text{нзг}}$ ——抗裂强度;

σ ——“泊松氏系数”(коэффициент Пуассона)。

珐瑯与玻璃的抗張極限强度不大(珐瑯是5.5~9.8公斤/毫米²)。但当玻璃与珐瑯層的厚度减少时,它們的强度显著增加。例如直径为3~5微米的玻璃絲的抗拉極限强度达到400公斤/毫米²,超过了鋼的强度。

珐瑯有大的体积膨脹系数($260 \sim 360 \times 10^{-7}$),因而在加热和冷却时,它的体积就会發生显著的变迁,这是引起应力的原因。高热稳定性的石英玻璃能經受得住由赤热的情況下投入冷水而不损坏。这首先是因为它有低的热膨脹系数(17.5×10^{-7})。

珐瑯相当大的彈性系数(4700~6300 公斤/毫米²)是同样不利于它的热稳定性的。在加热与冷却时,由于珐瑯的导热性低,促使温度分佈不均匀,这就引起体积变化不均匀与产生应力。

金屬跟玻璃和珐瑯的区别,是它有高的热傳导(例如銅的热傳导,几乎比珐瑯大400倍),所以温度很快趋于均匀,甚至連热膨脹系数很高的金屬,也容易經受温度的剧变。因之,有人建議在熔融与研磨时加入矽、矽鉄及其他物質,借以提高导热性,亦即提高珐瑯的热稳定性。

珐瑯的抗裂性、彈性、导热性、热容量及密度,較小地随珐瑯組成的改变而改变。因此,实际上常認為珐瑯的热稳定性,

基本上取决于它的热膨胀系数，並可用下列公式表示之：

$$K \approx \frac{1}{\alpha} \quad (3)$$

然而應該注意到，与金屬相比較，珐瑯膨脹系数的显著减小，是形成制品上珐瑯層破坏的原因，这些將在下面敘述。

2. 在珐瑯層中的应力

在珐瑯層中發生应力，有关的因素很多，很难把它控制。在加热或冷却时，不仅应力的要改变，而且应力的方向也要改变。例如，由于珐瑯層化学上及構造上的不均匀所發生的应力是有某些意义的。H. H. 哈勞迭令氏和 П. A. 洛司捷司脫文斯基氏曾指出：当珐瑯面層干燥时，瑯漿內溶入的鹽类，經毛細管作用迁移到表面層来，就改变了表面層的組成。因而，珐瑯面層在短时期的煅燒，不能保証珐瑯熔融物的均匀化，也不能保証上述鹽类以及研磨时所加入的物料能在熔融物內全部溶解，且均匀分佈。此时，在表面層上的珐瑯熔融，进行得較內部剧烈，这样亦导致結構上的不均匀。

金屬（鋼或鑄鐵）在內層相接触且吸收了大量氧化鐵的底粉的結構上及化学上的不均匀性，有特別重要的意义。氧化鐵的濃度，在和金屬接触的一層內，可到达30~40%。离金屬面愈远，氧化鐵的含量也就愈少。由于熔融底粉的粘度相当大，氧化鐵的扩散不能保証底粉層內氧化鐵濃度相同。氧化鐵在不同層次中，並不相等地增加了底粉的热膨胀系数。底粉的內層和外層中氧化鐵的含量相差越大，热膨胀系数的差異亦愈大，在珐瑯底層中所引起的应力也就愈严重。底粉長期在高温中加热，引起氧化鐵过饱和，所以热膨胀系数增大。在这种場合下，就可能在面層上生成裂紋（細毛縫紋）。

長期在低溫下加熱，則熔融的底粉粘度高，其接近金屬的一面，可含有過量的氧化鐵，而其另一面，則含氧化鐵極少。由於底粉上面與下面熱膨脹系數差異很大，便在分界處發生了剪力，而在表面發生了壓力，致使珐瑯層“鱗脫”（отслаивание）。同樣的結果，在底粉過厚時，也會得到。故知應力的產生，與珐瑯層的不均勻有關，即無溫度的突變，也會表現出來。

● 由於制品加熱後很快的冷卻，珐瑯層上，就發生了應力。開始冷卻時，表面層的冷卻及收縮，將比內層及為珐瑯所保護住的金屬要快。直到這個時候，珐瑯還是柔軟的，能承受塑性變形，就無阻礙地發生了珐瑯層的收縮。在珐瑯層變硬後，即是說在彈性狀態的範圍內，伴隨著冷卻過程有應力產生。這些應力，是珐瑯的低導熱性和珐瑯內外層及金屬不均一收縮的後果。

我們再研究一下發生應力的幾種場合。實際上常應用的這些珐瑯，它們的熱膨脹系數比金屬小不了多少。溫度高時，在個別分離部分上的珐瑯層與金屬將有相同的長度，如圖 1 甲。如果珐瑯層和金屬沒有以內聚力互相结合，冷卻時金屬就會收縮得比珐瑯多，如圖 1 乙。但因珐瑯堅固地與金屬相結合，珐瑯與金屬將是一樣長，如圖 1 丙。此時，在珐瑯層中，就會有壓縮力出現，其大小為 d_1 （見圖 1）的數值所決定；而在金屬層中，有張力出現，其大小相當於圖中 d_2 。在珐瑯及金屬層間，則有剪力，欲使珐瑯層與金屬分離。當珐瑯有較大的熱膨脹系數，而金屬有較小的熱膨脹系數時，力的分佈相反，即在珐瑯層中產生張力，它可使珐瑯層上發生裂縫，而金屬則有如圖 1 丁所示發生壓縮力。

當反復的劇熱劇冷時，在珐瑯層中，產生了新的應力，附加於上述的應力上。在圖 2 中顯示出應力在具較低熱膨脹系數珐

瑯層橫切面中的分佈情況。在室溫時，于燒成瑯層中，有出鑲力，而金屬中則有張力，其方向及大小，如圖 2 甲中箭頭所示。

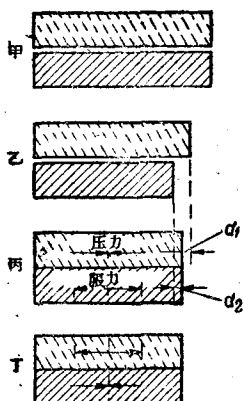


圖 1 冷却时在瑯瑯与金屬間所發生之应力

在瑯層表面的單粉單獨加熱后，立即增加壓縮力，如圖 2 乙（簡圖，沒有画明底粉層）。开始加熱后片刻應力的分配，略有增加，如圖 2 丙（簡化了的示意圖，沒有画出底粉）。达到热平衡時，应力分配如圖 2 丁。当表面層突然冷却時 其內复面的表面層产生極大張力，如圖 2 戊所示。冷却后开始，經過一些時間，应力將如圖 2 己所示。冷却終了時 应力又再一次分配得如圖 2 甲 所示。很明显，当扯裂作用力大于瑯瑯的强度極限時，在瑯瑯上即將出現裂紋。

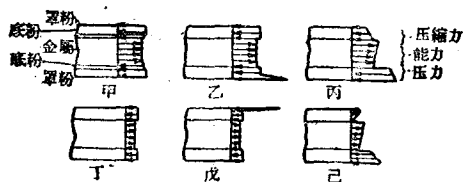


圖 2 瑯瑯制品冷却和加熱時应力分配的圖解

圖 2 中的应力分配，代表了理想情况。实际上，由于瑯瑯結構的不均匀、不同成份瑯瑯复面的分層以及燒成后制品各部份冷却不平衡等等使应力的分配变得極為复杂。

应力的存在，用簡單实验很容易發現。挑选同厚度的鋼片，切成 203.2×25 毫米大小的小条片。在距小条片末端 5 毫

米处，鑽一直徑为 1.5 毫米的孔。在定規上把它变成直徑为 65 毫米的环，在兩端間留 10 毫米的空隙。把环淨潔后，盖上底粉珐瑯，放在垂直位置燒成，以后再盖上罩粉珐瑯，把它裝在預先加热过的裝置上，如圖 3 所示。重新再放在爐中去燒。同时，用平头釘把环裝牢在設備上，以保証兩端間空隙为 10 毫米。在加热与冷却后，环可取下，測定空隙距离。如果在环冷却时在珐瑯層上發生压应力，則空隙的距离，在环从設備上取下后應該減小。为測定珐瑯層的压縮力，可將环掛在特制称上，如圖 4 所示，以測定使其恢复原来空隙距离所需的載荷。

压縮力可用下列方程式計算：

$$F = (\alpha_0 - \alpha_s) \Delta T \frac{A_c E_c \cdot A_s E_s}{A_c E_c + A_s E_s} \quad (4)$$

α_0 及 α_s ……鋼及珐瑯的平均热膨脹系数；

ΔT ……珐瑯軟化温度与室溫間的温度差(距离)；

A_c 及 A_s ……鋼与珐瑯的截面积；

E_c 及 E_s ……鋼与珐瑯的彈性系数。

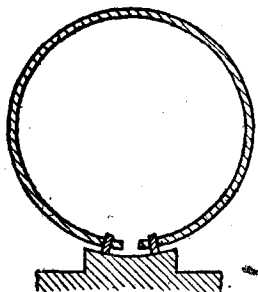


圖 3 測定珐瑯層應力的鋼圈

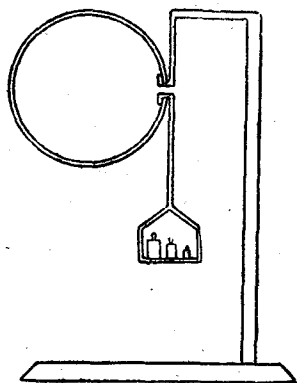


圖 4 測定珐瑯層压縮力的称

用上述方法可以檢查出在不同成份琺瑯層中的應力。壓縮力隨琺瑯層的厚度而增加（空隙大小減少）。應力與環的大小、鋼的厚薄、熱膨脹系數、鋼及琺瑯的彈性系數，以及琺瑯的軟化溫度等，均有關係。例如用薄鋼做的環，比用厚鋼做的壓縮得更大多些。在油池中迅速冷卻，則環所需恢復原來孔間距離之載荷，要比在空氣中冷卻，約多35%。

利用鋼環也可以測定由琺瑯層的壓縮力變到張力（引起裂紋）的溫度。這可在環的外面，塗上欲測定的試驗琺瑯。經燒成（如上所述）冷卻後，測定恢復到原來孔隙所需的載荷。以後環重新加熱到 200°C 、 250°C 、 300°C 等等，再冷卻。每次加熱後都測定恢復到原來孔隙所需的載荷。

這試驗，或者可用另一種方法來進行。琺瑯環在爐中漸漸加熱，用光學儀器測定孔隙的距離。得到最小的載荷時的溫度，即為壓縮力與張力互變時的溫度。根據已有的數據，這個轉變發生在溫度 300°C 以下。

上面已經指出，具較小熱膨脹系數的琺瑯，在加熱時出現壓縮力，會引起鱗脫。琺瑯的碎片，在此情況下成楔狀，如圖 5 甲所示。突然冷卻時，則出現張力，會生成裂縫。相反地，在琺瑯層具較大熱膨脹系數情況下，加熱就出現剪力，促使裂縫從琺瑯表面向深處發展。在這種情況下，突然冷卻會產生壓縮力引起鱗脫。碎片邊緣將變鈍，如圖 5 乙所示。

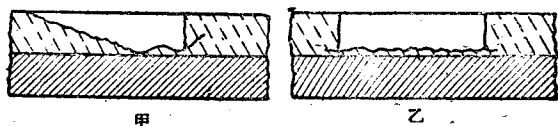


圖 5 在溫度突變時產生琺瑯碎片的形狀

甲——當琺瑯層具低熱膨脹系數時； 乙——當琺瑯層具高熱膨脹系數時

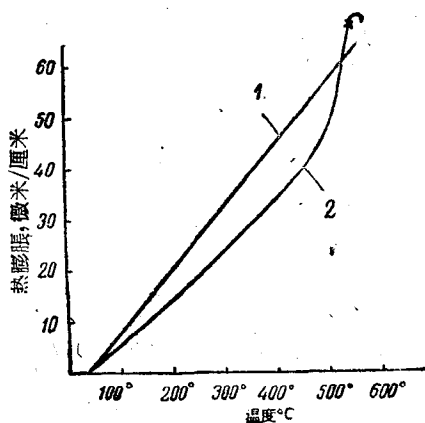


圖 6 加熱時玻璃層和金屬的膨脹
1. 鋼片 2. 玻璃層

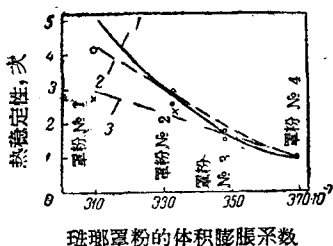


圖 7 玻璃單粉的热膨脹系数对于玻璃層热稳定性的影响

1. 玻璃單粉具热膨脹系数 229 和 316 $\times 10^{-7}$ 的曲綫;
2. 玻璃單粉具热膨脹系数 275 $\times 10^{-7}$ 的曲綫;
3. 玻璃單粉具热膨脹系数 259 $\times 10^{-7}$ 的曲綫

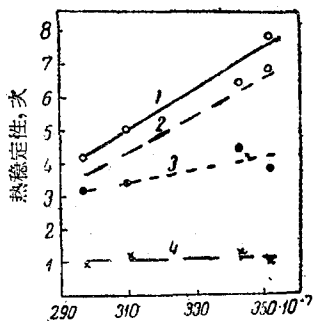


圖 8 玻璃底粉的热膨脹系数对于玻璃層热稳定性的影响

1. 玻璃具热膨脹系数 247 $\times 10^{-7}$ 的曲綫;
2. 玻璃具热膨脹系数 272 $\times 10^{-7}$ 的曲綫;
3. 玻璃具热膨脹系数 295 $\times 10^{-7}$ 的曲綫;
4. 玻璃具热膨脹系数 332 $\times 10^{-7}$ 的曲綫

要在珐瑯層中消除有害的应力，可以由下面各点来达到。正确選擇珐瑯的成份、物理性質的相互一致（如热膨脹系数、熔点、彈性等）、減少产品上珐瑯層的厚度和保證正确的加热和冷却。

3. 金屬与珐瑯層的热膨脹系数

上面已經指出，在珐瑯層上产生应力的基本原因之一，是珐瑯層与金屬間有不同的膨脹系数。金屬的伸長，与温度的升高几乎是直綫的关系。而珐瑯則在开始升温时，膨脹比較慢，迨至一定温度，与珐瑯的轉化点相近时，其膨脹即加快（見圖6）。可見珐瑯層所發生应力的大小，是与珐瑯層与金屬的膨脹差額成比例的，而应力的符号，則視珐瑯層的膨脹曲綫的位置而定。在金屬膨脹曲綫下，产生压缩力。在金屬膨脹曲綫上，則产生張力。

因为珐瑯的耐压强度較抗張强度几乎大十倍，所以珐瑯在受压时較比受拉时的危险性要小，因此，膨脹系数低的珐瑯，在受温度剧变的作用下，較之膨脹系数高的珐瑯，来得稳定。

据几个作者的研究指出，如珐瑯層的热膨脹系数增大，則会急剧的降低該層的热稳定性（見圖7）。圖8所示系珐瑯底粉的热膨脹系数对珐瑯層热稳定性的影响。从这些圖看来，我們要提高珐瑯層的热稳定性，就要减小罩粉的热膨脹系数，而增加珐瑯底粉的热膨脹系数。在增加珐瑯的热稳定性目的下来調节珐瑯的热膨脹系数时，必須考虑到珐瑯制品的貯藏，尤其在使用时，如过份增加珐瑯底粉的热膨脹系数，則易引起珐瑯層的开裂及細紋（即毛髮狀的裂紋）。而如过份减小珐瑯罩粉的热膨脹系数，則常会引起珐瑯層自行剝落。珐瑯層的剝落，首先發生在曲率較小的表面上。

4. 琺瑯層的厚度

增加玻璃試樣的厚度則会引起其热稳定性的急剧降低。这个規律同样地适用于琺瑯層。К. П. 阿柴洛夫和 Н. С. 哈尔琴柯夫曾指出，琺瑯層的厚度增加如超过 0.65 毫米（对白色的琺瑯，超过 0.5 毫米）时，則会急剧的降低其热稳定性。其他作者亦同样証明了上述結果（見圖 9）。

有为所謂“斑点”琺瑯复盖的一次燒成制品，以及以塗薄層（0.2~0.3 毫米）为其特点的鈦琺瑯制品，有最高的热稳定性。

从圖 10 来看，底層金屬的厚度，对琺瑯層的热稳定性，無显著的影响。

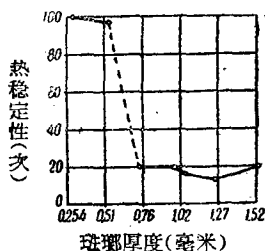


圖 9 琺瑯層厚度对其热稳定性的影响

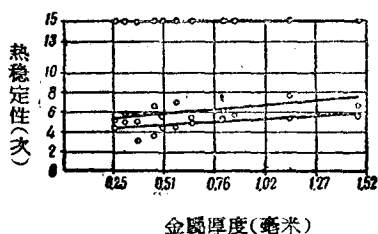


圖 10 金屬厚度对于琺瑯層热稳定性的影响

已經指出(ГИКИ^①及其他)，小制品在抵抗温度的变化方面較大件的制品要好些。这可以用小制品的底部較之大制品盖上較薄的琺瑯層来解釋。

① 国立陶瓷制品研究所——編者註

5. 制品的形状

琉璃餐具、化学工业用设备及其他琉璃制品，可能会因底的扭曲，而底上不平。为了避免扭曲，常常使制品的底部具有较复杂的外形，把他们做成凹形或凸形(例如做成綫脚等)。在不能保证制品由一平面逐渐过渡至另一平面，或曲面有較小的圆弧情况下，底部的不平大大地增加了琉璃質内部的应力。尖銳突出部分上所發生的应力，在灼燒后片刻，或在保存期內，会引起片狀的剝落。这种剝落，在温度剧变下，特別容易發生。既然已經做过的实验，沒有發現在塗于整个器皿底上的琉璃層以及自器皿上割下的底上琉璃層的热稳定性間有任何巨大的区别，显然，器皿壁在阻碍底的膨脹上，沒有多大影响。

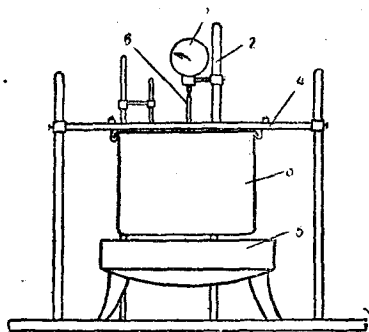


圖 11 观察制品底部在加热和冷却时变形的设备

- | | |
|------------|----------|
| 1——指示器； | 2——支架； |
| 3——受試驗的器皿； | 4——橫架； |
| 5——电热板； | 6——石英質小棒 |

在加热和冷却时，底部發生了变形。这个現象，作者曾进行研究，可依靠指示器 1 的帮助观察之。为了确定变形的大小，指示器(采用鐘表式)系裝在支架 2 上(參閱插圖 11)。試驗的器

皿3系借鉤固定在橫梁4上，並安放在电热板5上。指示器的一端与石英小棒6連接，棒有拉長的末端，它通过橫梁上的小孔，压在器皿的底上。器皿底部变形时，石英棒的一端借指示器的彈簧向底压紧。底部的温度，由溫度計測定，其水銀球也紧压在器皿的底部。这个方法並未將加热时因器皿的伸張而起的底的变形估計在內。

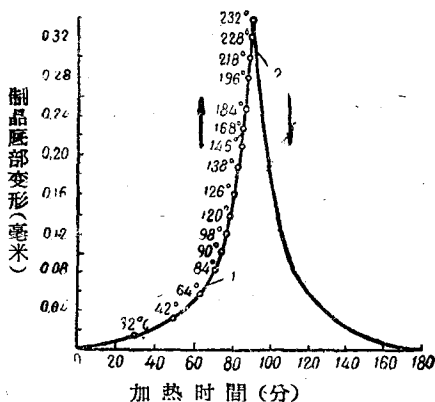


圖 12 制品底部变形圖

1——在加热中； 2——在冷却中

縱軸：制品底部的变形（毫米）

橫軸：加热的時間（分鐘）

在測定器皿底部加热时或冷却后变形的試驗中(參閱圖12)發現加热时底部向上变形，而冷却时底部向下变形。在这些情況下，加热及底部变形开始时，珐瑯層中的原始应力为由底部突起所生的应力所抵消。以后，随着底部变形的增加，过度的張力会把珐瑯層拉破和产生裂縫。

在大多数情況下，珐瑯制品在热稳定性試驗中的损坏，不是出現在中心，而是靠近底部的邊緣部分。这就是底部变形所

引起的張力最大的区域。

6. 加热与冷却的情形

不均匀的加热，对于珐瑯样品除热的应力外，会引起附加的机械应力。

寻常利用的用煤气或电加热的珐瑯器具，在多次加热与冷却后，常有平行裂紋出現，这給我們指出有机械应力存在。在許多情况下，加热后裂紋的發生，是与器皿在制造时及机械处理或包裝时發生的应力有关。因热而出現的裂紋，往往順着机械应力的綫路而扩展，甚至不經突冷也会在 300°C 下 ($150\sim 260^{\circ}\text{C}$) 产生。局部或一般加热，会在器皿个别部分引起歪曲，产生張力。这个应力最初則抵偿压力，但以后会破坏珐瑯層。危险性应力区的温度愈高，珐瑯开始破坏时的弯曲度愈小。另一方面（見圖 13），珐瑯層总厚度愈大則引起珐瑯碎裂的弯曲度愈小。

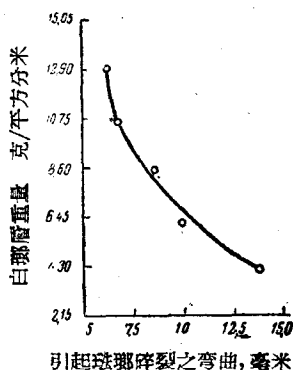


圖 13 瑯層之重(厚)对于增加弯曲(引起珐瑯層碎裂)的影响

要避免裂紋，可以減低珐瑯層的热膨脹系数和增加金屬的厚度来达到。同时，冷却的速率、冷却介質的种类和特性（如傳热性、沸点等）具有重要意义。例如已經确知器皿在空气中冷却，較用冷水冷却損害要小得多。

当用水迅速冷却时，珐瑯層表面收縮，要比內部和金屬快得多。温度的突降，可引起較大的应力，因而产生網狀裂紋，这种裂紋几乎垂直于珐瑯層的面，而