

文章编号: 1004-0609(2003)02-0475-05

耐磨铝硅酸盐玻璃陶瓷的制备及其耐磨性能^①

赵运才^{1, 2}, 肖汉宁¹, 谭 伟¹

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;
2. 岳阳师范学院 材料表面工程研究所, 岳阳 414003)

摘 要: 采用 DTA, XRD, SEM 等测试方法, 研究了高耐磨玻璃陶瓷的主晶相选择及晶核剂选择, 并确定了高耐磨玻璃陶瓷的化学组成, 所制备的耐磨玻璃陶瓷组织致密, 晶粒细小、均匀, 主晶相为透辉石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, 次晶相为少量的硅灰石 $\beta\text{-CaSiO}_4$ 。

关键词: 玻璃陶瓷; 耐磨性; 主晶相; 性能

中图分类号: TQ 171.1

文献标识码: A

纳米陶瓷具有独特的优良性能, 近年来一直是材料界研究的热点。利用在玻璃中原位析晶技术可较容易地获得晶粒尺寸接近纳米级、且结构均匀的玻璃陶瓷。尽管玻璃陶瓷只能算“准纳米陶瓷”, 但它具有性能优良、制备工艺简单、原材料廉价和制造成本低以及能工业化大规模生产的优势, 不失为一种高性能、低成本、应用市场广阔的新型陶瓷材料, 因而受到众多材料科学工作者的关注^[1, 2]。

铝硅酸盐玻璃陶瓷具有力学性能好、耐磨损、化学稳定性好等特性, 它在机械、建筑和化学工业中具有广阔的应用前景, 且原料资源丰富, 可利用炉渣和矿渣等固体废弃物, 因此, 近年来新型结晶质玻璃陶瓷材料的开发研究引起世界各国科研人员的极大兴趣^[3, 4]。有关该玻璃的组成与性能、分相与析晶方面已开展了一些研究, 但在如何提高其耐磨性能, 进一步扩大在机械工程、化学工程等耐磨、耐腐蚀结构件上的使用范围, 目前尚缺乏深入研究, 本文作者在已有工作基础上, 对制备高耐磨玻璃陶瓷材料的成分进行了分析和探讨。

1 实验

1.1 基础玻璃的制备

采用石英、长石、方解石和锆英砂等矿物为原料, 加入适量的复合晶核剂, 各成分混合均匀后, 装入高铝质陶瓷坩埚中, 以 $3\sim 5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将炉温升至 $1\ 380\sim 1\ 420\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 $80\sim 90\text{ min}$ 。

玻璃熔制均匀后, 用玻璃成型工艺浇注成形状为长、宽约 80 mm , 厚约 10 mm 的方形试块, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右退火, 冷却后切割、晶化并测试其性能。

1.2 性能测试

用国产 LCP-1 型差热分析仪进行 DTA 差热分析; 用 Siemens 公司 D5000 型 X 射线衍射仪测定晶相组成; 用日本电子 JMS-5600LV 型扫描电子显微镜观察晶化后的组织结构。

2 结果与讨论

影响玻璃陶瓷性能最主要的因素是主晶相的种类及晶粒粒度^[5]: 前者主要取决于基础玻璃的组成, 玻璃成分通过对材料结构的影响而决定其性能; 后者则主要取决于玻璃陶瓷的微晶化工艺制度, 即成核和晶体长大的温度区段及保温时间。

2.1 主晶相的确定

在确定玻璃陶瓷主要成分时首先要考虑满足产品性能的要求。为了制备出具有良好显微结构的耐磨材料, 主晶相的选择十分重要^[6]。考虑到材料的价格性能比, 实验中选用 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元系统。图 1 所示为 MgO 含量为 10% 的平面相图^[7]。由图 1 可知, 在 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元系统中, 可能形成的晶相主要有硅灰石、透辉石和黄长石等, 各种矿相有不同的物化性能。透辉石因耐磨性、化

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971007)和上海宝钢集团公司联合资助项目(50174024)

收稿日期: 2002-05-09 修订日期: 2002-08-03

作者简介: 赵运才(1974-), 男, 博士研究生, 副教授。

通讯联系人: 肖汉宁, 教授; 电话: +86-731-8822269; E-mail: hnxiao@hun.net.cn

学稳定性及抗冲击性能较好, 故选择透辉石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 作为玻璃陶瓷的主晶相。针对矿物中 Ca 元素的含量高以及硅灰石类矿物同晶现象多的特点, 选择硅灰石作为次晶相, 以充分利用矿物中各种成分, 扩大析晶范围和增加析晶数量, 同时达到降低成本的目的。因此, 把组成定在透辉石相区靠近三元低共熔点附近。

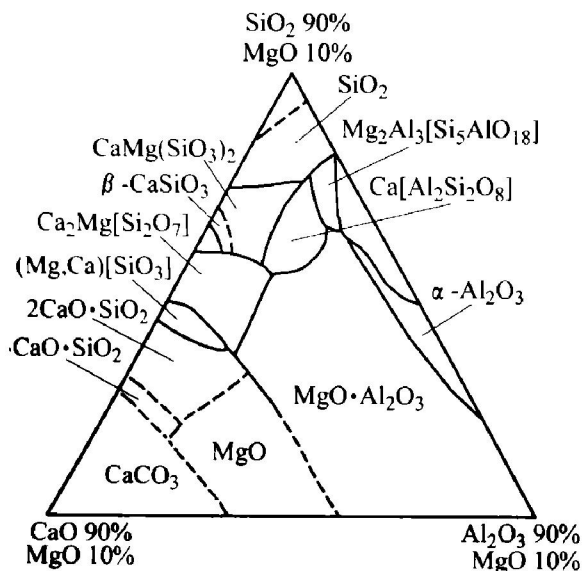


图 1 含 10% MgO 的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图

Fig. 1 Phase diagram of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system with 10% MgO

2.2 CaO 、 MgO 含量的确定

作为本玻璃陶瓷主晶相的重要组成, CaO 、 MgO 含量对材料的整体性能影响很大。图 2 所示为不同的 $w(\text{CaO})/w(\text{MgO})$ (其它组成不变) 的基础玻璃试样的 DTA 曲线。从图 2 看出, 随着 CaO 含量的增加, 玻璃的析晶温度显著下降, 同时晶化峰也明显降低, 玻璃的析晶温度范围变宽; 可见, CaO 对基础玻璃的分相与析晶的作用是显著的。当 $w(\text{CaO})/w(\text{MgO})$ 为 0.8 时, 玻璃晶化温度高 (915°C), 而且在相同的工况条件下, 玻璃的晶化程度明显降低, 较难析晶, 而当 $w(\text{CaO})/w(\text{MgO})$ 为 1.8 时, 玻璃的核化、晶化温度都较低 (分别为 692°C , 887°C), 在较低的温度下可以形成大量均匀的晶核, 且易于晶化。另一方面, 随着 MgO 含量的增加, 玻璃陶瓷中透辉石含量逐渐增加。如图 3 所示为不同 MgO 含量的玻璃陶瓷的 XRD 图谱中, 当基础玻璃的 MgO 含量由 8% (图 3(c)) 提高到 15% (图 3(a)) 时, 材料的主晶相透辉石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 含量逐步增多, 说明 MgO 含量的增加, 有利于促进

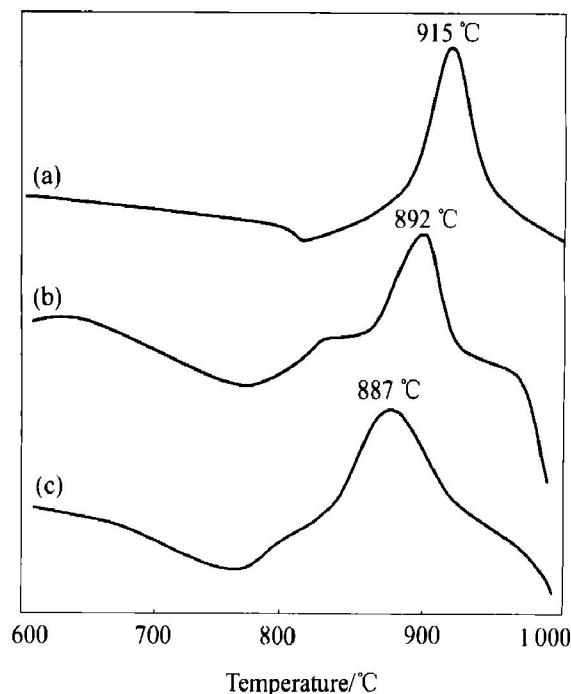


图 2 不同 CaO 与 MgO 质量比的基础玻璃的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of system at different mass ratios of CaO to MgO

(a) $-w(\text{CaO})/w(\text{MgO}) = 0.8$;

(b) $-w(\text{CaO})/w(\text{MgO}) = 1.3$;

(c) $-w(\text{CaO})/w(\text{MgO}) = 1.8$

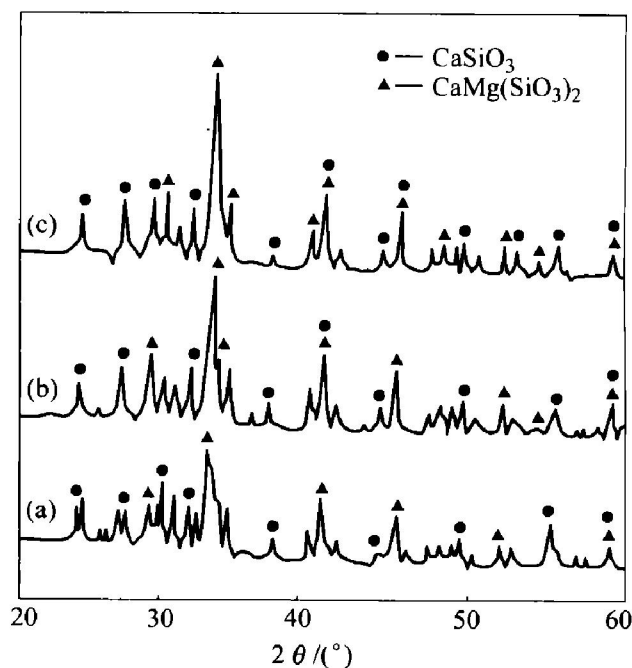


图 3 不同 MgO 含量的玻璃陶瓷的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of glass-ceramic with different contents of MgO

(a) $-w(\text{MgO}) = 15\%$;

(b) $-w(\text{MgO}) = 13\%$;

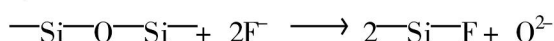
(c) $-w(\text{MgO}) = 8\%$

透辉石的形成。透辉石属于单斜晶系, 其集合体为粒状、块状等, 它具有较高的硬度和化学稳定性。一般说来, 透辉石含量越高, 材料的力学性能和耐磨越好。同时 MgO 有利于晶粒的细化而易获得致密的组织结构。兼顾二者, 可取 CaO 8% ~ 15%、 MgO 10% ~ 20%。

2.3 晶核剂的选择

玻璃陶瓷的制备是一个受控晶化的过程, 为了得到整体析晶且晶粒微细、分布均匀的玻璃陶瓷, 以保证材料具有良好的耐磨性能, 除了要选择合适的玻璃组成以外, 还必须选择合适的晶核剂, 以使材料内部产生数量巨大的晶粒, 并加速析晶过程^[8]。不同的晶核剂有其各自的特点, 采用复合晶核剂可以促进玻璃体的溶解, 同时降低界面能, 使成核活化能降低。实验中引入对所研究系统来说有效且经济的 CaF_2 、 Cr_2O_3 和 ZrO_2 作为复合晶核剂, 并对其晶化机理进行了研究。

CaF_2 作晶核剂可制备出晶粒微细的玻璃陶瓷, 这是由于氟离子的半径 (1.36 Å) 与氧离子的半径 (1.40 Å) 非常接近, 因此, 一个氟离子能够在玻璃网络中取代氧离子而不至于对玻璃结构中其它离子的排列产生过大的影响。由于 F^- 为负一价, 而 O^{2-} 为负二价, 为了保持电中性, 必须由两个 F^- 代替一个 O^{2-} , 即用两个硅氟键代替一个硅氧键:



从而使硅氧网络断裂, 削弱玻璃结构, 降低玻璃的粘度, 促进系统的分相。同时, CaF_2 的引入能降低玻璃的析晶活化能, F^- 离子的断网作用使玻璃的结构由层状向短链状发展, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 从链状硅酸盐结构网络中析出具有更大的结构继承性, 从而使析晶动力学势垒降低, 有利于玻璃的分相和结晶, 进而易得到晶粒细小、均匀的玻璃陶瓷^[9], 如图 4(a) 所示。

Cr_2O_3 是铝硅酸盐玻璃常用的、有效的晶核剂。 Cr_2O_3 中 Cr^{3+} 以高场强间隙 ($Z/r^2 = 17.2$) 形式存在于玻璃中, 由于它要得到平衡配位数的严格要求, 势必造成硅酸盐网络的破坏, 诱导熔体中或玻璃中两相分离而产生析晶。因此, Cr_2O_3 的形核作用一是通过降低液-晶界面自由能或提高扩散率, 从而提高玻璃体的形核率, 二是 Cr_2O_3 与玻璃的其它组成 (如 MgO , FeO , Al_2O_3) 反应析出, 作为玻璃体的初始晶核, 促进非均匀形核位的增加。

加入 ZrO_2 是为了进一步提高材料的韧性和耐磨

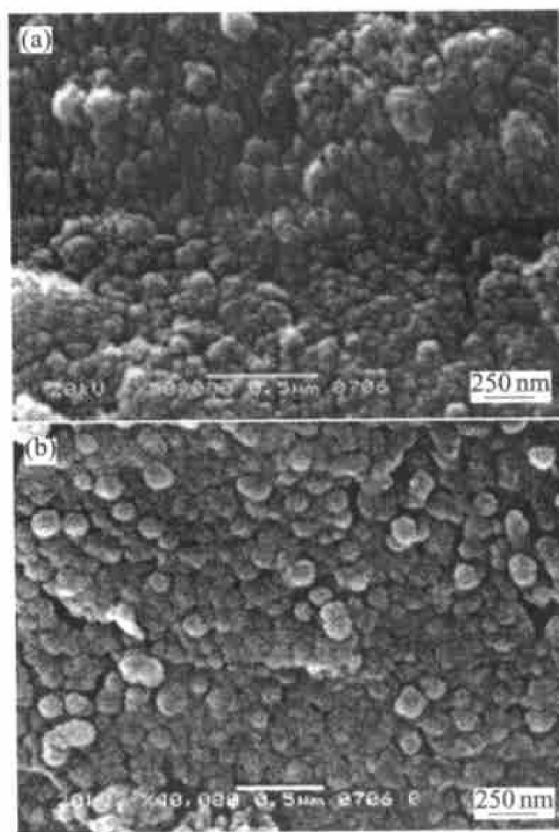


图 4 高耐磨玻璃陶瓷的显微结构

Fig. 4 SEM photographs of different glass ceramics with good abrasion resistance
(a) —With CaF_2 ; (b) —With CeO_2

性, 考虑到成本因素, ZrO_2 以锆英砂的形式加入。在熔制过程中首先是从母相中析出富含锆氧的微晶 (或生成约 50 nm 的富含 ZrO_2 的微不均匀区), 进而诱导母体玻璃的成核。相关实验表明^[10], 在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系的玻璃陶瓷中, ZrO_2 主要诱导形成主晶相为 β -石英固熔体, 次晶体相为细颗粒的立方型的 ZrO_2 固熔体, 因此有利于提高材料的力学性能和耐磨性。

由于 3 种晶核剂含量均有变化且其配比对玻璃的成核效果相互制约, 实验中采用正交实验法确定了复合晶核剂的优化配比, 分别为 CaF_2 6%, Cr_2O_3 1.2% 和 ZrO_2 6%。

2.4 其它成分的确定

为保证玻璃陶瓷制品的精细结构, 必须使晶核的生成速度和晶体的生长速度与温度的关系曲线, 即 I_r 曲线和 I_v 曲线有一定的重叠区, 同时希望核化速率最大的温度区段与晶化速率最大的温度区段之差较小, 以利于晶化过程。为此必须引入适当的稳定剂。实验中主要采用 SiO_2 以增加熔体的高温粘度, 减缓高温析晶倾向; 但 SiO_2 含量过高, 则粘度

太大,对结晶又有不利影响。 SiO_2 含量超过 60% 时,制品不结晶^[11]。因此,考虑引入 SiO_2 48% ~ 54%。

$\text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 可调节玻璃的料性并拓宽玻璃的分相范围。引入适量的 R_2O 可保持玻璃的主晶相不变而改善玻璃工艺及晶化特性^[12],可引入 R_2O 3% ~ 5%。

配合料中 Al_2O_3 含量不能太高,否则形成的 $[\text{AlO}_4]$ 会引起补网作用,抑制玻璃的分相与析晶;但 Al_2O_3 含量太少,则 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 含量减少,也会降低玻璃的稳定性^[13],因此, Al_2O_3 含量可取 7% ~ 12%。

稀土元素是极其活泼的元素,稀土及其氧化物在无机非金属材料中的作用表明,它们是良好添加剂^[14]。为了提高玻璃陶瓷的耐磨性,在玻璃料中加入 CeO_2 2% ~ 4%。根据离子半径比 Ce^{4+} 为 6 配位,处于结构网络之外,且其离子电荷高、场强大,有较强的积聚作用,从而增加玻璃的粘度,使玻璃陶瓷制品组织更致密、耐磨性能得到提高。图 4(b) 为加入 3% CeO_2 的玻璃陶瓷自然断口的显微结构。

通过反复实验确定了高耐磨玻璃陶瓷的成分(表 1)。

表 1 高耐磨玻璃陶瓷组成

Table 1 Composition of glass-ceramic with good abrasion resistance(%)

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	R_2O	Re	CaF_2	Cr_2O_3	ZrO ₂
48~54	7~12	8~15	10~20	3~5	2~5	4~7	0.8~1.5	4~9

2.5 试样耐磨性测试

按设计确定的玻璃成分,将玻璃熔制成 $d30$ mm 的玻璃球,按特定的微晶化工艺处理后,置于球磨罐中,与同规格的 90% Al_2O_3 瓷球一起球磨 100 h。经测定, Al_2O_3 瓷球的磨损量为 $0.215 \text{ g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$,而玻璃陶瓷的磨损量仅为 $0.1428 \text{ g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ 。可见,该玻璃陶瓷具有优良的抗冲击能力和耐磨性能。

试样具有良好的耐磨性是因为材料的强度与韧性的提高。由图 4 可知样品结构致密,组织均匀,含有大量细小的粒状晶结构。材料的微观结构和性能有密切的关系,对多晶材料来说,大量实验证明晶粒愈小、愈均匀,强度愈高^[15]。其强度 σ_f 与晶粒尺寸 d 之间存在如下关系:

$$\sigma_f = \sigma_0 + K_1 \cdot d^{-1/2}$$

式中 σ_0 , K_1 为材料常数。

一般来说晶界比晶粒内部的强度弱,破坏多是

沿晶界断裂,细晶材料晶界比例大,沿晶界破坏时,裂纹的扩展要走迂回曲折的道路,晶粒愈细,此路程愈长,则磨损时材料的变形和剥落所需能量就越多,因此该材料具有优良的力学性能和耐磨性。

3 结论

1) 设计的高耐磨玻璃陶瓷的主要组成为: SiO_2 48% ~ 54%、 Al_2O_3 7% ~ 12%、CaO 8% ~ 15%、MgO 10% ~ 20% 和 R_2O 3% ~ 5%。

2) 所得到的玻璃陶瓷的主晶相为透辉石,并含有少量硅灰石,其组织致密、晶粒细小,有大部分晶粒尺寸在 100 nm 左右,是一种极具开发潜力的“准纳米材料”。

3) 试样具有良好的耐磨性是因为材料结构致密,组织均匀,含有大量细小的透辉石粒状结晶,同时晶粒愈小、愈均匀,强度愈高,耐磨性越好。

4) 复合晶核剂的优化选择以及稀土氧化物的引入对制备高耐磨玻璃陶瓷起着至关重要的作用。

REFERENCES

- [1] 李彬,齐琳琳. 钛渣 TiO_2 作晶核剂对玻璃晶化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 117-119.
LI Bin, QI Linlin. Effect of TiO_2 in slags bearing titanium on nucleation and crystallization of glass[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 117-119.
- [2] 彭文琴,肖汉宁. 氟化物对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃析晶行为的影响[J]. 材料开发与应用, 2001, 16(1): 12-16.
PENG Wenqin, XIAO Hanning. Effect of fluorine on crystallization process in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system[J]. Development and Application of Materials, 2001, 16(1): 12-16.
- [3] Maxghussion V K, Dayi Niaki M H. Effects of composition changes and the crystallization behaviors and properties of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ glass-ceramics[J]. Journal of European Ceramic Society, 1995, 15: 343-348.
- [4] 程慷果,万菊林. 氧化锆增韧玻璃陶瓷的制备[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 365-368.
CHENG Kangguo, WAN Juling. Preparation of toughening glass-ceramic by zirconia[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26(3): 365-368.
- [5] 陈禾,梁开明. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系烧结玻璃陶瓷的结晶过程[J]. 清华大学学报(自然版), 1999, 39(10): 23-27.

- CHEN He, LIANG Kai-ming. Crystallization process of sintering glass-ceramics in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system [J]. Journal of Tsinghua University (Sci&Tech), 1999, 39(10): 23-27.
- [6] 赵运才, 肖汉宁. 玻璃陶瓷材料发展的回顾与展望 [J]. 中国陶瓷, 2001, 37(3): 42-46.
- ZHAO Yun-cai, XIAO Han-ning. Research progress and development in glass-ceramics [J]. China Ceramics, 2001, 37(3): 42-46.
- [7] Stanton K, Hill R. The role of fluorine in the devitrification of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-CaF}_2$ glasses [J]. Journal of Materials Science, 2000, 20: 1911-1916.
- [8] 俞冰, 梁开明. $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MgO-SiO}_2\text{-F}$ 系可切削生物玻璃陶瓷的制备 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 77-81.
- YU Bing, LIANG Kai-ming. Preparation of machinable bioactive glass-ceramics in $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MgO-SiO}_2\text{-F}$ [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(1): 77-81.
- [9] 程慷果, 万菊林. 云母玻璃陶瓷析晶动力学的研究 [J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(5): 567-572.
- CHENG Kang-guo, Wan Ju-ling. Research on crystallization kinetics in mica-containing glass-ceramics [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1997, 25(5): 567-572.
- [10] Mussler B H, Shafer M W. Preparation and properties of cordierite-based glass-ceramic containing precipitated ZrO_2 [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1985, 64(11): 1459-1462.
- [11] 张培新, 林荣毅. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系玻璃陶瓷的晶化过程 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 752-756.
- ZHANG Pei-xin, LIN Rong-yi. Crystallization process of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ system glass-ceramics [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 752-756.
- [12] 王开泰, 张干城. 炉渣微晶玻璃晶化过程的动力学和相变 [J]. 无机材料学报, 1992, 7(4): 391-396.
- WANG Kai-tai, ZHANG Gan-cheng. Dynamics and phase transition in the crystallization process of slags glass-ceramic [J]. Journal of Inorganic Materials, 1992, 7(4): 391-396.
- [13] 李彬, 隋智通. $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 渣系玻璃晶化动力学 [J]. 材料研究学报, 1999, 13(4): 412-415.
- LI Bing, SUI Zhi-tong. Glass crystallization kinetics of $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1999, 13(4): 412-415.
- [14] 王志强, 陈一鹏. CeO_2 对 $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系统玻璃析晶性能的影响 [J]. 大连轻工业学院学报, 1996, 15(2): 20-23.
- WANG Zhi-qiang, CHEN Yi-peng. Influence of CeO_2 on the crystallization of $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system glass [J]. Journal of Dalian Institute of Light Industry, 1996, 15(2): 20-23.
- [15] 段仁官, 梁开明. 玻璃分相形貌和玻璃陶瓷力学性能之间的关系 [J]. 西南交通大学学报, 1998, 33(1): 61-66.
- DUAN Ren-guan, LIANG Kai-ming. Relationship between morphology of phase separation of glasses and properties of glass-ceramics [J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 1998, 33(1): 61-66.

Preparation and properties of glass-ceramics with good abrasion resistance

ZHAO Yun-cai^{1, 2}, XIAO Han-ning¹, TAN Wei¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082;

2. Institute of Material Surface Engineering, Hunan Science and Technology University, 414003)

Abstract: The composition of the glass-ceramics with good abrasion resistance, selection of main crystal phase and nucleating agents were discussed. On the basis of the above, a glass-ceramics with good wear resistance and low cost was obtained. Results of DTA, XRD and SEM show that the major crystal phases of the glass-ceramics with homogeneous and dense microstructure are diopside($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) and wollastonite($\beta\text{-CaSiO}_3$).

Key words: glass-ceramics; abrasion resistance; main crystal phase; property

(编辑 龙怀中)