

$K_2O - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - F$ 玻璃陶瓷的烧结析晶

蔡 明, 高积强

(西安交通大学金属材料及强度国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 利用弯曲试验、X 射线衍射分析和扫描电镜等手段, 研究了烧结 $K_2O - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - F$ 玻璃陶瓷时烧结温度对材料密度、抗弯强度及析晶性能的影响. 研究表明: 在低温区(900) 烧结时, 玻璃陶瓷析晶少, 密度和抗弯强度低; 随烧结温度提高, 烧结体密度、抗弯强度、析晶率不断提高, 在 1 050 时均达到最大值(密度约为 2139 g/cm^3 , 抗弯强度约为 80 MPa); 温度继续升高到 1 100 时, 密度、抗弯强度和析晶率都有所降低.

关键词: 玻璃陶瓷; 烧结; 析晶

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253 - 987X(2004)07 - 0709 - 03

Sintering and Crystallization of $K_2O - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - F$ Glass - Ceramics

Cai Ming, Gao Jiqiang

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi an Jiaotong University, Xi an 710049, China)

Abstract: The effects of sintering temperature on the density, bending strength and crystallization properties of $K_2O - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - F$ glass2ceramics were studied by means of bending test, X - ray diffraction and scanning electron microscope. The results show that the glass2ceramics contains a little mica2crystals and possess lower density and bending strength after low temperature(900) sintering. The density, bending strength and crystallization ratio increase greatly as temperature goes up, and all reach the maximum at 1 050 (about 2139 g/cm^3 and 80 MPa). However, the density, bending strength and crystallization ratio all decrease at the higher temperature(1 100).

Key words: glass2ceramics; sintering; crystallization

$K_2O - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - F$ 玻璃陶瓷由于具有良好的绝缘介电性能和可加工性能, 被广泛应用于制造真空绝缘部件、高温导轨和腐蚀环境中的耐热部件等^[1, 2]. 制造 $K_2O - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - F$ 玻璃陶瓷的传统方法是熔融法^[3- 5], 但由于玻璃熔制温度比较高, 且析晶时由于热应力的存在, 对壁厚和体积大的物件容易产生微裂纹, 故近年来越来越多地采用粉体烧结方法来生产玻璃陶瓷^[6, 7]. 与传统的玻璃熔融法相比, 烧结法所需的熔制温度低, 熔化时间短, 而且可以采用多种成型工艺, 适用于制备形状复杂的零件, 尺寸也可以精确控制, 因此采用粉体烧结法制备玻璃陶瓷具有重要的工程意义.

本文主要研究了烧结温度对 $K_2O - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - F$ 玻璃陶瓷烧结析晶时组织和性能的影响.

1 实验方法

1.1 试样制备

按照表 1 的组成, 选用化学纯原料, 经混合后放入石英坩锅中, 在硅钼棒电阻炉内于 1 600 熔化, 保温 2 h 后在蒸馏水中水淬烘干, 球磨后经 250 目筛网过筛得到所需玻璃粉末, 压制成条形试样后分别在 900、950、1 000、1 050 和 1 100 保温 2 h 烧结.

1.2 组织及性能测试

采用三点弯曲法测量试样的弯曲强度, 加载速

收稿日期: 2003 - 10 - 17. 作者简介: 蔡 明(1980~), 男, 硕士生; 高积强(联系人), 男, 教授, 博士生导师.

表1 玻璃陶瓷的化学组成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	B ₂ O ₃	K ₂ O	F
w/ %	4419	1519	1318	811	1113	610

度为 0.15 mm/min, 试样尺寸为 3 mm × 4 mm × 30 mm, 跨距为 20 mm. 利用 X 射线衍射分析 (XRD) 测定相组成, 并用扫描电镜 (SEM) 进行断口分析. 用排水法测定烧结块体的表观密度 ρ_b , 用比重瓶法测定粉体的真实密度 ρ_z . 按式 (1) 计算烧结体的总气孔率

$$P = (\rho_z - \rho_b) / \rho_z \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为在不同温度烧结所得试样的 X 射线衍射图谱. 由图可见, 在 900 °C 烧结后, 试样中的玻璃相含量较高, 云母晶体 ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$) 含量相对较少. 当烧结温度提高到 1 050 °C 时, 玻璃相含量减少, 晶体含量增多. 继续升温至 1 100 °C 时, 晶体含量反而减少. 表 2 为云母相三强峰的相对衍射强度值.

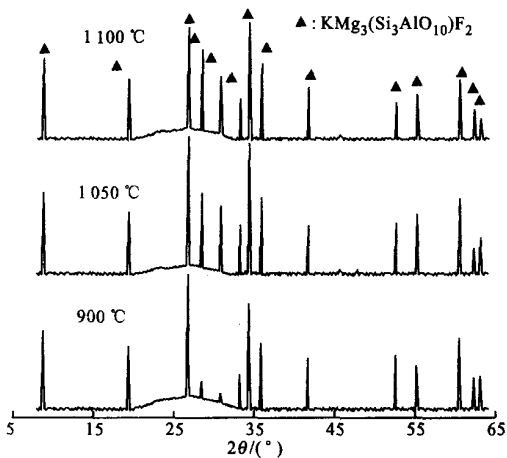


图1 不同温度烧结试样的 XRD 图谱

表2 不同温度烧结云母晶体的三强峰相对衍射强度值

烧结温度 / °C	$I \cdot I_0^{-1}$		
	818 (003)	2618 (009)	3413 (112)
900	710	980	928
1 050	735	1 193	1 135
1 100	728	1 170	1 018

2.2 物理性能和力学性能

图 2 是不同温度烧结试样的密度和总气孔率分布, 其中真密度反映了玻璃陶瓷中晶体与玻璃的相对含量, 真密度越高, 晶体含量就越高; 表观密度和总气孔率则反映了材料的烧结情况, 表观密度越接近真密度且总气孔率越低, 烧结就越完全. 由图可见, 随温度升高, 真密度和表观密度逐渐增大, 总气孔率不断降低, 在 1 050 °C 时真密度和表观密度均达到最大, 总气孔率达到最小; 继续升温至 1 100 °C, 真密度和表观密度反而有所降低, 总气孔率略有升高.

图 3 为不同温度烧结试样的抗弯强度. 可以看出, 随烧结温度升高, 抗弯强度提高, 在 1 050 °C 达到最大, 温度进一步升高时, 抗弯强度下降.

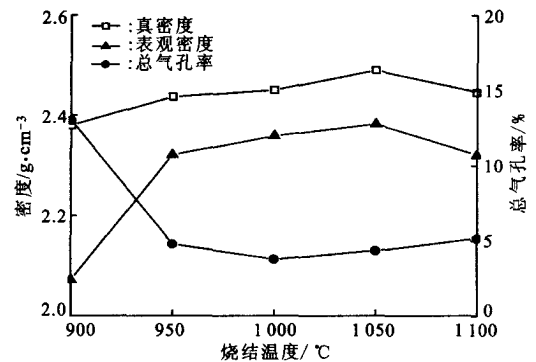


图2 烧结温度对玻璃陶瓷密度和总气孔率的影响

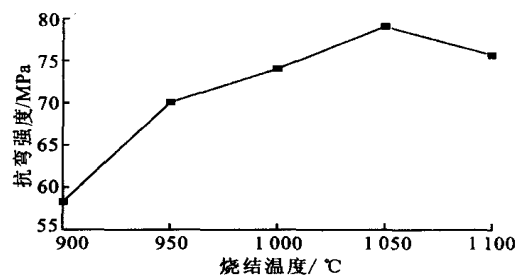


图3 烧结温度对玻璃陶瓷抗弯强度的影响

2.3 显微结构分析

玻璃陶瓷在烧结致密化过程中, 材料同时发生粘滞流动和反玻璃化 (析晶) 两个过程^[8], 其中粘滞流动传质是致密化的主要机制. 在烧结过程中, 体内的闭气孔会以体扩散的方式向外运动, 根据 Hadamard 定律, 气体从熔体中逸出的速度

$$v = gR^2(\rho_1 - \rho_2) / 3 \quad (2)$$

式中: g 为重力加速度; R 为气泡的半径; ρ_1 、 ρ_2 分别为熔体和气体的密度; η 为玻璃的粘度. 由式 (2) 可知, 气泡的逸出速度 v 主要与其半径 R 和玻璃的

粘度 有关.

图 4 是玻璃形成的时间 - 温度 - 转变率图,即 TTT 图,横坐标代表在各温度下形成一定体积分数的晶体所需的时间,曲线的“鼻子”所对应的时间 t_n 和温度 T_n 是析晶转变最快的点^[9]. 由图 4 可以定性地认为,对应不同烧结温度所得玻璃陶瓷的显微结构是有区别的,并且在烧结时的再加热过程中本身就有许多晶核存在,因此随烧结温度提高,不仅粘度降低,烧结致密化程度提高,而且烧结曲线在 TTT 图上更多地切入结晶区,使得晶体发育更加完全,但是当温度过高时,烧结曲线会重新切入玻璃区,使结晶率降低.

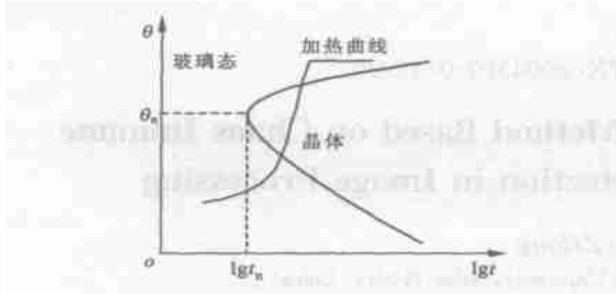


图 4 玻璃形成的时间 - 温度 - 转变率 (TTT) 曲线

在低温(900) 烧结时,玻璃的粘度高,烧结速度缓慢,所得烧结体致密度低.同时由于结晶驱动力小,晶体的形核和长大速度都很低,只析出少量的云母晶体.图 5 是试样在 900 烧结后的断口扫描电镜照片,由图可见,试样断口更多地表现为颗粒形态,云母片状晶发育不完全.

随烧结温度提高,玻璃粘度下降,晶体形核和长大速度提高.图 6 和图 7 是试样分别在 950 和 1 000 烧结后的断口扫描电镜照片,由图可见,随温度升高,颗粒间的接触面积不断扩大,颗粒聚集在一起,使烧结体更加致密.950 烧结后试样的断口中已经可以看到片状云母,1 000 烧结后试样的断口则表现为云母的解理断裂特征.当烧结温度升高到 1 050 时,如图 8 所示,颗粒间的聚合过程更加明显,层片状云母晶体发育完全且遍布整个烧结体中.此时,烧结过程和晶化过程皆充分进行,因此试样的抗弯强度、密度和结晶率均达到最大.

烧结温度继续提高到 1 100 时,在图 9 所示放大倍数下,可看到已析出晶体部分重熔转变为玻璃态,使烧结体的结晶率降低.同时,温度升高、粘度下降会推动残留在烧结体内的闭气孔聚合,体积膨胀,并且晶体向玻璃态的转变会降低材料本身的密度.因此,与 1 050 烧结相比,烧结体的密度降低,



图 5 900 烧结后的断口 SEM 照片

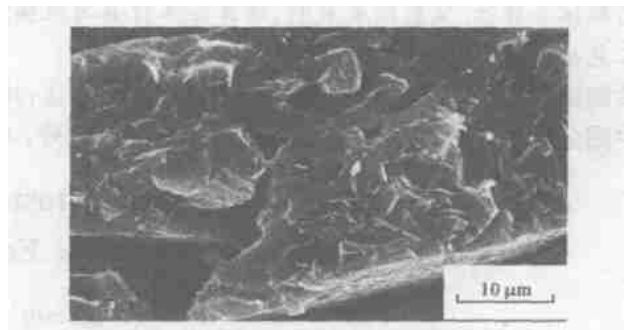


图 6 950 烧结后的断口 SEM 照片



图 7 1 000 烧结后的断口 SEM 照片



图 8 1 050 烧结后的断口 SEM 照片

气孔率略有升高.从图 9 可以看出,保温 2 h 后仍有气孔残留在烧结体中,降低了烧结体的强度.

(下转第 721 页)

4 结 论

本文从减小滑片顶部与气缸壁间的摩擦磨损角度出发,计算了滑片与气缸壁间的接触点在滑片顶部的滑移规律并实际测试了滑片磨损后的顶部形状,得到以下结论。

(1)对特定的旋叶式压缩机,存在滑片顶部圆弧半径 R_V 及圆心偏离滑片中心线距离 R_d 的最佳值,使得滑片与气缸壁间能够形成良好的润滑条件,且接触点在滑片顶部圆弧上均匀滑移,减小了滑片与气缸壁处的摩擦磨损。

(2)最佳的滑片顶部圆弧半径 R_V 及圆心偏离滑片中心线的距离 R_d ,依气缸壁型线、滑片厚度、滑片倾斜角的不同而异。一般应在结构参数确定的前提下,选择尽可能大的 R_V 及与之匹配的 R_d ,使得接触点在整个顶部圆弧范围内移动,且不会出现“尖点滑移”的现象。

(3)对实际磨合的滑片进行测试,磨合部分的形

状与优化后的滑片顶部形状很接近,表明了理论分析的合理性。

参考文献:

- [1] 胡建华,李连生,郭蓓,等. 新型旋叶式汽车空调压缩机受力分析[J]. 制冷学报,1998,19(2):28-33.
- [2] Ueno H, Tanka K, Okajima A. Wear in the vanes and the cam ring of a pump[J]. JSME(B), 1986, 52(480):2 990 - 2 997.
- [3] Nakahara T, Jung J Y, Kyougoku K. Lubrication modes between vane tip and camring in oil hydraulic vane pumps[J]. JSME(B), 1990, 56(521):79-87.
- [4] Kamiya H, Shimizu T, Ishikawa K. Frictional loss on vanes in through-vane compressors [J]. JSME (B), 1993, 59(566):3 094 - 3 099.
- [5] 郭蓓,程花蕊,李连生,等. 新型旋叶式压缩机滑片倾斜角优化设计[J]. 流体机械,1999,27(1):19-22.
- [6] 郭蓓,赵远扬,李连生,等. 旋叶式压缩机气缸型线研究[J]. 西安交通大学学报,2003,37(3):256-259.
- [7] 全永昕. 工程摩擦学[M]. 杭州:浙江大学出版社,1994. 355-376. (编辑 王焕雪)

(上接第711页)

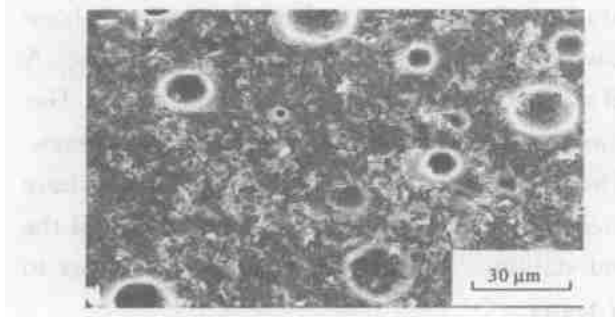


图9 1100 烧结后的断口 SEM 照片

3 结 论

(1)采用粉体烧结法成功制备了 $K_2O - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - F$ 玻璃陶瓷。

(2)随烧结温度的升高,烧结体的密度、抗弯强度和析晶率均提高,在 1 050 达到最大值(密度约为 $2139 g/cm^3$,抗弯强度约为 80 MPa),断口 SEM 照片表明,此时的组织为均匀、细小、呈片状分布的云母晶体。温度进一步升高到 1 100 时,密度、抗弯强度和析晶率反而有所下降。

参考文献:

- [1] 王瑞刚,潘伟,蒋蒙宁,等. 可加工陶瓷及工程陶瓷加工技术现状及发展[J]. 硅酸盐通报,2001,20(3):272

- 35.
- [2] 斯温 M V. 材料科学与技术丛书,第 11 卷:陶瓷的结构与性能[M]. 郭景坤,等译. 北京:科学出版社,1998. 2452246.
- [3] 周俊琪,范光伟,郑建军. 氟金云母可切削玻璃陶瓷的研究[J]. 太原工业大学学报,1997,28(2):93297.
- [4] Strnad Z. Glass science and technology, v8: glass ceramic materials[M]. New York: Elsevier Science Publishing Company, Inc, 1986. 1142141.
- [5] Chen Xiaofeng, Hench L L. Investigation on phase separation, nucleation and crystallization in bioactive glass-ceramics containing fluorophlogopite and fluorapatite [J]. Ceramic International, 1998,24(5):4012410.
- [6] Tulyaganov D U, Ribeiro M J. Development of glass-ceramics by sintering and crystallization of fine powders of calcium-magnesium-aluminosilicate glass [J]. Ceramic International, 2002,28(5):5152520.
- [7] Yang Chengfu, Chen Yingchung, Tzou Wencheng, et al. Sintering and microwave dielectric characteristics of MCAS glass-ceramics added $0.184Al_2O_3 \cdot 20.116TiO_2$ ceramics [J]. Materials Letters, 2003,57(19):2 94522 949.
- [8] 布鲁克 R J. 材料科学与技术丛书,第 17B 卷:陶瓷工艺[M]. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室,译. 北京:科学出版社,1999. 1102115.
- [9] 扎齐斯基 J. 材料科学与技术丛书,第 9 卷:玻璃与非晶态材料[M]. 干福熹,侯立松,等译. 北京:科学出版社,2001. 1082114. (编辑 葛赵青)