

文章编号:1674-2869(2011)08-0090-05

硅酸锆陶瓷的制备与表征

王广芹,陈常连,季家友,鲍世聪,黄志良

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:以锆英石为原料、 Y_2O_3 为稳定剂,采用常压烧结工艺,制备了系列的硅酸锆陶瓷,并利用阿基米德法、维氏硬度法、XRD 和 SEM 技术分别对硅酸锆陶瓷的密度、物相变化和显微结构进行了表征.结果表明,不同配比样品的密度随烧结温度的增加仅有较小幅度的增加,随着 Y_2O_3 添加量的增加样品维氏硬度先增大再减小,温度升高有助于硬度的提高,样品的物相均由 $ZrSiO_4$ 和稳定 ZrO_2 组成, Y_2O_3 添加量的增加促进了 $ZrSiO_4$ 的分解和稳定 ZrO_2 的生成,气孔及稳定 ZrO_2 的存在是影响材料密度的重要因素.

关键词:锆英石;常压烧结;稳定 ZrO_2 ; Y_2O_3

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.022

0 引 言

硅酸锆属于四方晶系,为岛状结构的硅酸盐矿物,硅酸锆因其具有高熔点、低热导率、低膨胀系数、优良的化学及相稳定性等特点^[1-2],广泛用于耐火材料和锆基材料^[3-4].锆英石的烧结较困难,在高温下靠固相扩散作用,其速度非常缓慢,难于烧结,常需加入某些氧化物促进其烧结^[5].锆英石在高温下容易分解^[6],其分解出的 ZrO_2 如不进行稳定,随着温度的变化会呈现出不同的晶体结构^[7-8],并伴有较大的体积效应,造成产品破坏,制约了硅酸锆材料的高温使用及应用领域的进一步拓宽.1975 年 R. G. Garvie 以氧化钙为稳定剂制得部分稳定氧化锆,到目前为止,与此相关的研究已有较多^[9-12],主要是在原料中加入添加剂抑制晶型转变及对材料进行增韧^[13],但是对其高温分解及分解出的 ZrO_2 进行完全稳定缺乏系统性的研究.

本论文利用锆英石作原料,通过 Y_2O_3 添加量和烧结温度的变化,系统地研究了硅酸锆陶瓷的密度、物相及显微结构的变化,为提高硅酸锆陶瓷的高温应用范围奠定了基础.

1 实 验

1.1 原料及配比

实验原料为硅酸锆($ZrSiO_4$, 3A, 山东辰源超细粉体有限公司生产)和氧化钇(Y_2O_3 , 4 N, 10 g,

国药).试样配比如表 1 所示.

表 1 试样配比

Table 1 Formulas of specimens

Y_2O_3 摩尔分数	$ZrSiO_4$ w/%	Y_2O_3 w/%
2%	97.5	2.5
4%	95.1	4.9
6%	92.7	7.3
8%	90.3	9.7

(硅酸锆烧失量,取 98%)

1.2 样品制备与表征

按表 1 配方进行配料后进行充分研磨并混合均匀,然后称取一定量的混合料,在 769 YP-24 B 型粉末压片机上压制成型,成型压力为 90 MPa,坯体直径为 13 mm,然后将坯体置于高温烧结炉中烧结,升温速率为 $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度分别为 1 475, 1 500, 1 525, 1 550, 1 575 $^\circ\text{C}$,保温时间为 2 h,烧结完毕后样品随炉冷却至室温.

样品经加工后,采用排水法测定样品体积密度,数显维氏硬度计(430 SVD,沃伯特测试仪器(上海)有限公司)测定样品维氏硬度,采用 XRD-Rigaku Ultima II 型 X 射线衍射仪对试样进行物相组成分析,采用扫描电镜(JSM-5 610LV, QUANTA400)对其显微结构进行分析.

2 结果分析与讨论

2.1 烧结温度和 Y_2O_3 添加量对样品密度的影响

图 1 给出样品密度随烧结温度的变化情况.

收稿日期:2011-04-11

基金项目:国家自然科学基金项目(50874081;50834006);教育部长江学者和创新学对发展计划(IRT974)

作者简介:王广芹(1985-),女,山西运城人,硕士研究生.研究方向:高温陶瓷.

指导老师:陈常连,男,副教授,博士.研究方向:高温结构及功能材料.

由图可见,样品的密度整体上随着烧结温度的增加而增加,但增加的幅度较小,其中添加质量分数为 2% Y_2O_3 样品的密度最低,介于 $4.2\sim 4.3\text{ g/cm}^3$ 之间,与添加质量分数为 4%~8% Y_2O_3 样品的密度相近,介于 $4.25\sim 4.3\text{ g/cm}^3$ 之间,略高于同温度下烧结的添加质量分数为 2% Y_2O_3 样品的密度. 以上分析表明,烧结温度和 Y_2O_3 添加量的增加对样品密度的增加虽有一定程度的影响,但影响的幅度较小.

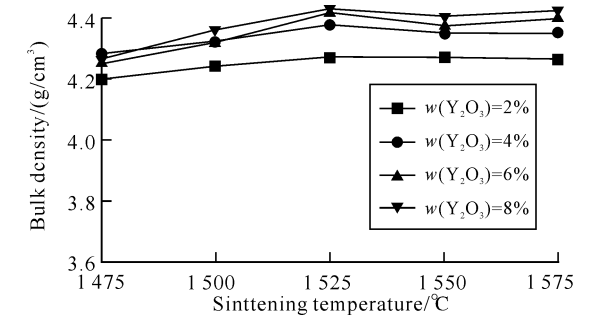


图 1 烧成温度对不同样品体积密度的影响
Fig.1 Effect of temperature on the bulk density of the different samples

2.2 样品物相分析

2.2.1 烧结温度变化对样品物相的影响 图 2 和图 3 分别是添加质量分数为 4% Y_2O_3 和 8% Y_2O_3 的样品随烧结温度变化的 XRD 图谱. 由图可以看出,对于添加质量分数为 4% Y_2O_3 的样品,样品的物相由 ZrSiO_4 和稳定 ZrO_2 (四方相或立方相)组成,主物相为 ZrSiO_4 ;稳定 ZrO_2 物相衍射峰强度随烧结温度的升高变化并不明显. 而对于添加质量分数为 8% Y_2O_3 的样品,其物相组成同样为 ZrSiO_4 和稳定 ZrO_2 ,主要物相为 ZrSiO_4 ,其中 1 575 $^{\circ}\text{C}$ 烧结样品的稳定 ZrO_2 的峰强略高于其它两个温度烧结的样品.

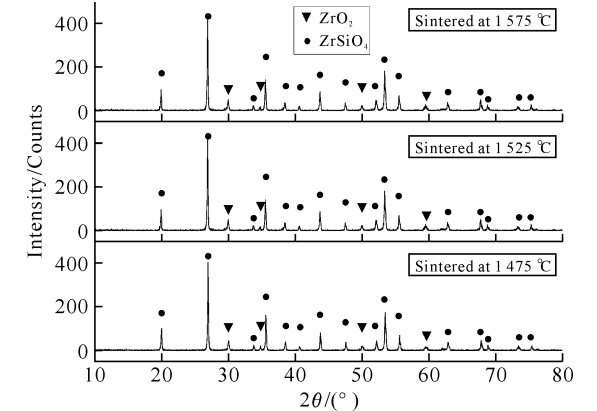


图 2 在不同温度下烧成的添加质量分数为 4% Y_2O_3 样品的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of samples including 4% Y_2O_3 sintering at different temperature

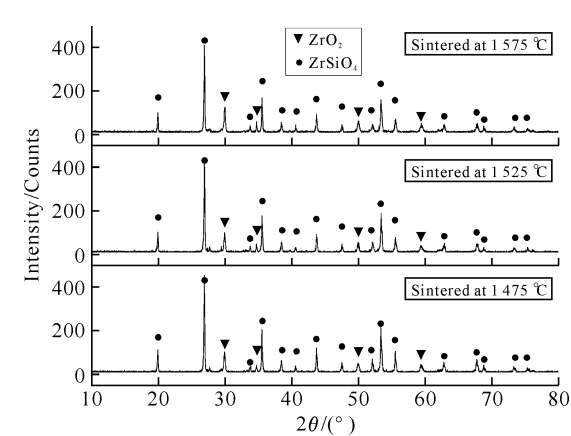


图 3 在不同温度下烧成的添加质量分数为 8% Y_2O_3 样品的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of samples including 8% Y_2O_3 sintering at different temperature

2.2.2 Y_2O_3 添加量变化对样品物相的影响 图 4 和图 5 分别是 1 475 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 575 $^{\circ}\text{C}$ 烧结样品的 XRD 图谱. 由图中可以明显看出,所有样品都由 ZrSiO_4 和稳定 ZrO_2 组成,主物相为 ZrSiO_4 ;对于 1 475 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的样品,其稳定 ZrO_2 的峰强较弱,而且随着 Y_2O_3 添加量的增加,稳定 ZrO_2 的峰强并无明显的变化;对于 1 575 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的样品,其稳定 ZrO_2 的峰强随着 Y_2O_3 添加量的增加而增加, Y_2O_3 添加量的增加有利于促进 ZrSiO_4 的分解.

以上分析表明,样品的物相均由 ZrSiO_4 和稳定 ZrO_2 组成,主物相为 ZrSiO_4 ;对于同一配比的样品,其稳定 ZrO_2 的峰强随着烧结温度的增加基本保持不变,对于同一温度下烧结的不同配比的样品,其 ZrO_2 的峰强随 Y_2O_3 添加量的增加而增加, Y_2O_3 添加量的增加促进了 ZrSiO_4 的分解和稳定 ZrO_2 的生成.

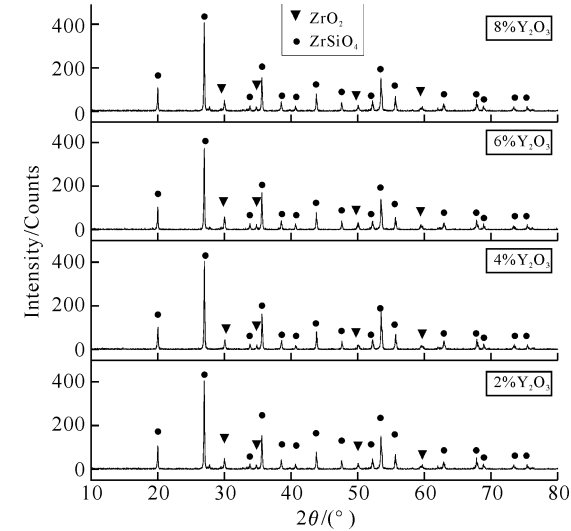


图 4 1 475 $^{\circ}\text{C}$ 烧结样品的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of samples sintering at 1 475 $^{\circ}\text{C}$

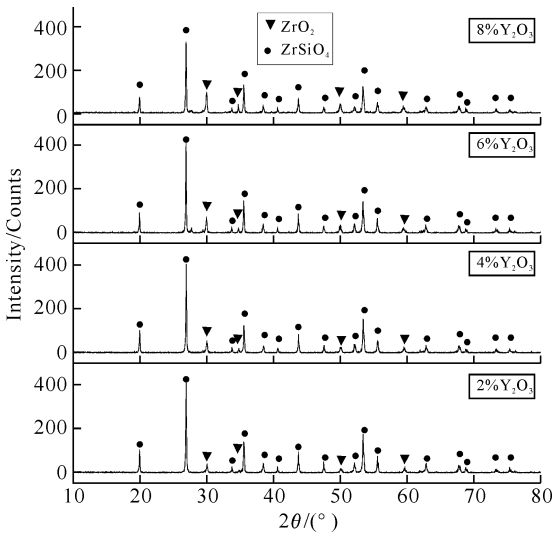


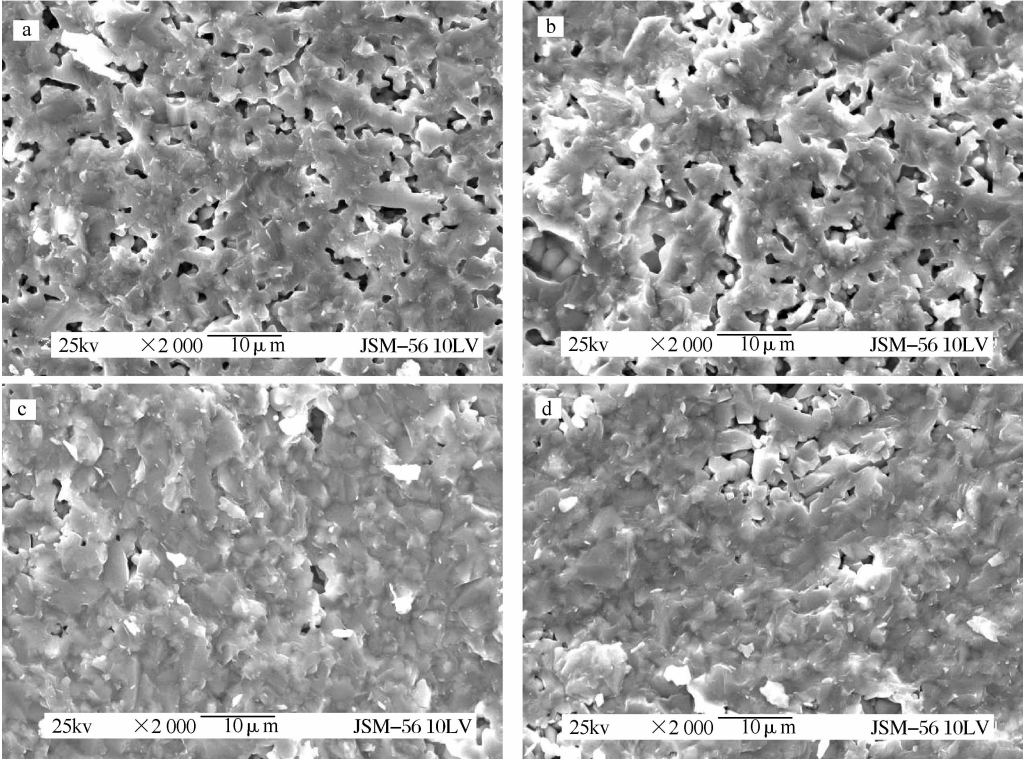
图 5 1575 °C 烧结样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of samples sintering at 1 575 °C

2.3 样品显微结构

图 6 是部分烧结样品的 SEM 图像.

由图中可以看出,对于 1 475 °C 烧结的样品,添加质量分数 4% Y_2O_3 和 8% Y_2O_3 样品的结构均较为疏松,包含较多形状不规则的气孔,晶粒平均粒径约为 4 μm ,且较为均匀一致,结合图 1 可知,较多气孔的存在是样品密度较低的主要因素;而对于 1 575 °C 烧结的样品,添加质量分数 4% Y_2O_3 和质量分数 8% Y_2O_3 样品的粒径未见明显长大,有较少量的气孔存在,与前者相比,样品的致密度有了较大幅度的提高;另外,由图 1 可知,1 575 °C 烧结的添加质量分数 8% Y_2O_3 样品的密度最大,除烧结温度较高这一因素外,还与该样品中较多稳定 ZrO_2 的存在有关,因为稳定 ZrO_2 的密度明显高于 $ZrSiO_4$ 材料的密度. 气孔及稳定 ZrO_2 的存在,是影响材料密度的重要因素.



(a:1 475 °C 烧结,质量分数 4% Y_2O_3 ; b:1 475 °C 烧结,质量分数 8% Y_2O_3 ;
c:1 575 °C 烧结,质量分数 4% Y_2O_3 ; d:1 575 °C 烧结,质量分数 8% Y_2O_3)

图 6 样品的 SEM 图像

Fig. 6 TEM photographs of the samples

2.4 烧结温度和 Y_2O_3 添加量对样品维氏硬度的影响

图 7 给出样品维氏硬度随 Y_2O_3 添加量和烧结温度的变化情况. 由图可见,当烧结温度相同时,样品的硬度在 Y_2O_3 添加量为 2%~6% 范围内随着添加量的增加而增大,当添加量超过这一范围时,硬度减小,其中添加量在 2%~4% 范围内

硬度增幅较大;当 Y_2O_3 添加量相同时,样品的硬度随着烧结温度的升高而增大. 样品硬度从 1 500 °C 到 1 525 °C 有较大幅度的提高,最大增幅可达 2.2 GP,其中添加 6% Y_2O_3 于 1 575 °C 烧结的样品硬度最大,为 11.0 GP. 以上分析表明,烧结温度和 Y_2O_3 添加量对样品硬度均有较大影响,其中烧结温度较 Y_2O_3 添加量对样品硬度影响稍大.

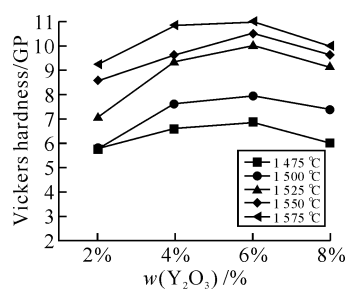


图 7 Y₂O₃ 添加量对不同样品维氏硬度的影响

Fig. 7 Effect of Y₂O₃ content on the Vickers hardness of the different samples

3 结 语

- a. 烧结温度和 Y₂O₃ 添加量的增加对样品密度的增加虽有一定程度的影响,样品的密度在 4.2~4.4 g/cm³ 之间,变化的幅度较小.
- b. 样品的物相均由 ZrSiO₄ 和稳定 ZrO₂ 组成,Y₂O₃ 添加量的增加促进了 ZrSiO₄ 的分解和稳定 ZrO₂ 的生成.
- c. 低温烧结样品的结构较为疏松,包含较多形状不规则的气孔,晶粒平均粒径约为 4 μm,随着烧结温度的增加,样品的晶粒粒径基本不变,但气孔数量大大减少,材料的致密度有了较大提高,气孔及稳定 ZrO₂ 的存在,是影响材料密度的重要因素.
- d. 随着 Y₂O₃ 添加量的增加样品硬度先增大再减小,温度升高有助于硬度的提高,其中添加质量分数 6% Y₂O₃ 于 1 575 °C 烧结的样品硬度最大,可达 11.0 GP.

参考文献:

[1] Rendtorff N M, Garrido L B, Aglietti E F. Effect of the addition of mullite - zirconia to the therma shock behavior of zircon materials[J]. Materials Science and Engineering A,2008, 498: 208 - 215.

[2] Arno Kaiser, Markus Lobert. Thermal stability of zircon (ZrSiO₄) [J]. Science Direct, 2008, 28: 2199 - 2211.

[3] 王坚清. 硅酸锆粉体合成及其涂层制备的研究[D]. 杭州:浙江工业大学材料系,2009.

[4] 单玉香,王晓阳. 锆英石-莫来石复合材料的热机械行为[J]. 耐火与石灰,2008,33(5):54 - 59.

[5] 程俊华. 电熔锆刚玉结合锆英石捣打料抗腐蚀性能的研究[D]. 南京:南京工业大学材料系,2002.

[6] Robert S, Pavlik Jr. Holland. Thermal Decompositi on of Zircon Refractories [J]. Journal of the American Ceramic Society. 2001, 84 (12): 2930 - 2936.

[7] 乔岳云,李建国. 纳米 Y₂O₃ 对氧化锆陶瓷涂层显微组织和抗高温氧化性能的影响[J]. 金属铸锻焊技术,2008,37(17):116 - 118.

[8] 冯润棠,秦岩. 含锆原料及其在耐火材料中的应用 [J]. 研发与应用,2004,23(26):36 - 40.

[9] Moya, J S, Osendi, M I. Microstructure and mechanical properties of mullite/ZrO₂ Composites [J]. J Mater SCI, 1984,19:09 - 14.

[10] Koyama T, Hayashi S, Yasumori A, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Mullite/Zirconia Composites Prepared from Alumina and Zircon under Various Firing Conditions[J]. Journal of the European Ceramic Sociery, 1996,16: 231 - 231.

[11] 余鑫萌,徐宝奎,袁发得. 二氧化锆的稳定化及其应用[J]. 综合评述, 2007, 26(1):28 - 32.

[12] 施鹰,黄校先. 锆英石陶瓷的境界特性对其高温力学性能的影响[J]. 无机材料学报,1996, 11(1):97 - 100.

[13] Vladimir VS, Markus W. Sintering Behavior of nano - crystalline zirconia prepared by chemical vapor synthesis[J]. J Am Ceram Soc,2000,83(4): 729 - 736.

Preparation and characterization of zirconium silicate ceramic

WANG Guang -qin , CHEN Chang -lian , JI Jia -you , BAO Shi -cong , HUANG Zhi -liang

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074,China)

Abstract: A series of Zirconium Silicate ceramics were fabricated using zircon as raw material and Y_2O_3 as stabilizer by pressureless sintering. Archimedes method, Vickers hardness method, XRD and SEM techniques were used to characterize the bulk density, phase changes and microstructures of the Zirconium Silicate ceramic respectively. The results show that with the increasing of sintering temperature, the density of the specimen with different Y_2O_3 content was increased indistinctively. With the increase of Y_2O_3 content, the Vickers hardness of the samples increased first and then decreased, and high temperature enhances the hardness. All samples were composed of $ZrSiO_4$ and stabilized ZrO_2 . Increasing the Y_2O_3 content can promote the decomposition of $ZrSiO_4$ and formation of steady ZrO_2 . The porosity and stabilized ZrO_2 have a significant influence on the density of Zirconium Silicate ceramics.

Key words: zircon; pressureless sintering; stabilized ZrO_2 ; Y_2O_3

本文编辑:龚晓宁



(上接第 89 页)

Characterization of phosphogypsum-bricks and its optimumly interactive component

WANG Pei -xiong¹,BIN Xiao -bei¹, YANG Huan², WANG Sheng -jun²,CAO Hong²

(1. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070,China;2. National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorous Resources, Wuhan 430074,China)

Abstract: Phosphogypsum (PG), an industrial by-production, is generated from the production of phosphoric acid by the wet process, and currently, stored in stockpiles in large quantities without any treatment. The storage of PG, containing heavy metals and presenting a low radioactivity, obviously will cause severe contamination with the time passing. A number of studies had been conducted on the feasibility of PG used for building blocks, this paper presents another method to achieve the optimum formulation of this binder, which consisted of 47% PG, 15% calcined lime,30% fly ash and 8% water. The results obtained by the calculation of exteeme vertex design demonstrate that the bricks successfully satisfied the standard requirements for mechanical testing. The analysis of scanning electron microscopy (SEM) and quantitative X-ray diffraction (XRD) shows that ettringite and calcium sulfate hydrate (C-S-H), form a dense network structure with the fly ash, and was found in the fly ash calcined lime cements pastes,and that might be the main cause to early strength of mortars.

Key words: phosphogypsum; the calculation of exteeme vertex design; flexural strength; water resistance

本文编辑:龚晓宁