

文章编号:1674-2869(2011)07-0091-07

锂辉石陶瓷的制备与抗热震性能

李婷婷¹, 张四通², 季家友¹, 黄志良¹, 鲍世聪¹, 陈常连¹

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 湖南衡利丰陶瓷有限公司, 湖南 衡阳 421200)

摘 要:采用常压烧结方式, 利用 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Li_2CO_3 作原料, 添加不同比例的 3 Y-ZrO₂ 制备了 β -锂辉石陶瓷, 通过 XRD、SEM 和热震测试等研究了其烧结温度、助剂添加量对样品物相组成、显微结构等的影响, 进而用水淬法对样品的抗热震性能进行评价. 结果表明: 在 1 325~1 400 °C 的烧结温度范围内皆可获以 β -锂辉石主晶相为主的锂辉石陶瓷, ZrO₂ 颗粒的弥散分布有利于提高材料的抗热震性能, 900 °C 到室温的水淬实验表明锂辉石陶瓷具有优良的热震稳定性能.

关键词:常压烧结; β -锂辉石陶瓷; ZrO₂; 抗热震性能

中图分类号:TQ174.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.025

0 引 言

在耐热震陶瓷材料体系中, 锂质陶瓷材料具有极低或零膨胀乃至负膨胀系数, 可广泛应用于窑具、感应加热部件(如微波炉垫盘)、电磁灶耐热微晶陶瓷面板、高温夹具、电阻丝线圈、高压输电绝缘子、热电偶保护管以及叶轮翼片、喷气发动机部件、喷嘴衬片、内燃机部件以及要求尺寸很稳定的高精度电子元部件等使用环境严苛的众多领域^[1-4].

由于 β -锂辉石在结构上的稳定性及其异常低的热膨胀系数, 它在晶体材料学上占有重要位置^[5]. β -锂辉石晶胞 C 轴方向上由五元环组成的铝硅酸盐螺旋链的特殊结构链赋予了 β -锂辉石结构上的稳定性和极低的热膨胀系数, 螺旋链状结构又决定了晶体受热时膨胀与收缩的方向, 这种螺旋链在膨胀或收缩时具有强烈地恢复原形状的扭应力^[11-12], 因而 β -锂辉石具有优异的抗热震性能^[6-7], 且具有尺寸稳定性、耐热冲击性能和优良的化学稳定性^[8-10].

国内在对于锂辉石陶瓷多项物理和化学性能方面的研究有待改进, 加工工艺有待优化, 例如: 产品抗热震性能仅能够在 400~600 °C 到 20 °C 的

冷热冲击下保持完好, 难以承受更加恶劣条件下的冷热冲击, 使用环境和使用寿命受到一定限制; 缺乏对不同器件、不同部位要求不同的使用环境和使用条件的全面考虑, 导致成本提高, 并造成不必要的原料资源浪费; 另外, 现有锂质耐热陶瓷的烧成温度范围较窄, 容易引起产品变形, 不利于在批量生产中稳定产品质量^[13]. 利用晶粒在液相中的重排和粘性或塑性流动, 就有可能获得较高致密的烧结陶瓷^[14].

提高陶瓷材料抗热震性措施主要有: 减小材料热膨胀系数、提高材料热导率、减小材料弹性模量、提高材料强度^[15-20]. 由于锂辉石具有低膨胀系数, 本实验中, 选取 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Li_2CO_3 作基础配料, 利用其高温分解释放 CO₂ 特性, 改善其显微结构同时, 产生的气孔能钝化陶瓷微裂纹尖端, 减小应力集中, 降低弹性模量, 且能促使热导率下降; 通过选用 ZrO₂ 作添加助剂, 利用其高温相增韧特性, 达到提高锂辉石陶瓷材料抗热震性的目的, 获得稳定质量的锂辉石耐热陶瓷产品.

1 实验部分

1.1 实验原料及设备

实验中所用原料及主要组成含量如表 1 所示.

收稿日期:2011-05-20

基金项目:国家自然科学基金项目(NO.50874081 和 NO.50774055), 湖北省教育厅重点科研项目(NO.D20101505).

作者简介:李婷婷(1988-), 女, 湖北潜江人, 硕士研究生. 研究方向:功能材料.

指导老师:陈常连, 男, 副教授, 博士. 研究方向:高温结构及功能陶瓷、矿物应用研究.

表 1 实验原料及其主要组成含量

Table 1 Content of experimental materials and its main components

实验原料	组成	质量分数/%
氧化铝	Al ₂ O ₃	93.925
二氧化硅	SiO ₂	95.775
碳酸锂	Li ₂ CO ₃	98.00
氧化锆	3 Y-ZrO ₂	99.99

实验设备:769 YP-24 B 粉末压片机, SJG-16 快速升温管式电炉, 分析天平(CAP-F)、真空干燥箱(DZF-1 B)、粉碎设备.

1.2 实验方法

实验设计配方如表 2 所示.

表 2 样品设计配方组成

Table 2 Composition of the sample recipe 质量分数/%

样品编号	Li ₂ CO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
S ₁	17	58	25	0
S ₂	17	57	24	2
S ₃	17	55	24	4
S ₄	16	55	23	6

据实验确定粉体用量, 然后按照表 2 的配比分别称取氧化铝、二氧化硅、碳酸锂、氧化锆粉体; 将称量好的原料置于研钵中, 进行充分的研磨、混合; 称取一定量的混合粉粉体, 置于 $\Phi 15$ mm 钢模中, 采用手动机械加压成型(施加压力为 180 MPa), 进行适当时间的保压, 制得烧结前坯体, 然后将坯体置于高温烧结炉中进行烧结, 烧结温度分别为 1 325、1 350、1 375、1 400 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间皆为 3 h. 最后对烧结样品进行加工和性能测试.

1.3 测试与表征

密度测试: 样品密度测试用阿基米德法进行, 取 ρ_0 为酒精密度: $\rho_0 = 0.783\ 36\ \text{g}/\text{cm}^3$.

X 射线衍射分析(XRD): 用日本岛津公司生产的 XD-5 型 X 射线衍射仪, 测试条件为: CuK α 辐射, 40 kV, 40 mA, 步进 0.02 $^{\circ}$, 扫描范围为 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$. 采用扫描电镜(JSM-5 610 LV, QUANTA400)观察试样热震前后的表面和断口形貌.

热震实验: 将高温炉升至 900 $^{\circ}\text{C}$, 把试样迅速地放入炉堂中, 并保温 20 min, 然后将试样快速取出并投入盛有自来水的铁质水盆中, 直至样品完全冷却至室温(约为 20 $^{\circ}\text{C}$), 即为一次热震. 取出试样迅速放入已升温到 900 $^{\circ}\text{C}$ 的炉堂内, 如此循环多次后, 对样品的表面的物相变化、显微结进行分析.

2 结果分析与讨论

2.1 样品致密化影响因素

2.1.1 烧结温度对样品致密化的影响

1 中可以看出, 对于 S₁ 样品, 其密度随烧结温度的升高先升高后下降, 其中 1 375 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的样品密度最大, 为 1.6 g/cm^3 , 而 1 325 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 350 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的样品, 其密度变化不大. 而对于 S₂~S₃ 样品, 其密度随温度的升高呈下降的趋势, 与 1 325 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的样品相比, 1 350 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的样品密度略有升高(S₄ 除外), 但随着烧结温度的进一步升高, 样品的密度有较大幅度的下降, 其中以 S₂ 样品的密度最高, 为 1.74 g/cm^3 . 对于 S₁~S₄ 样品, 进一步升高烧结温度(1 375 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 400 $^{\circ}\text{C}$), 其密度值趋于一致, 仅在较小的范围内波动.

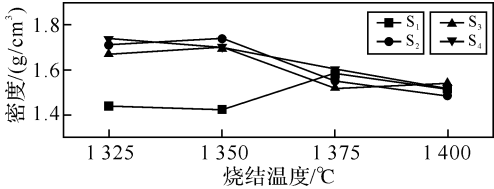


图 1 样品的密度随烧结温度的变化
Fig. 1 Different density at different sintering temperature

图 2 给出了样品 S₁ 和 S₂ 相对密度随烧结温度的变化规律. 从图中可以看出, 相对密度随烧结温度变化与密度变化相一致. S₁ 样品相对密度最高值为 69%(1 375 $^{\circ}\text{C}$), 最低值为 62%(1 350 $^{\circ}\text{C}$), 差值为 7%, 整体变化幅度较小, 提高烧结温度对样品相对密度的影响有限. 而对于 S₂ 样品, 样品相对密度随烧结温度升高在整体上呈下降的趋势, 其最大值为 76%(1 350 $^{\circ}\text{C}$), 最低值为 65%(1 400 $^{\circ}\text{C}$), 烧结温度持续升高不利于样品相对密度的提高, 但可提高材料孔隙率.

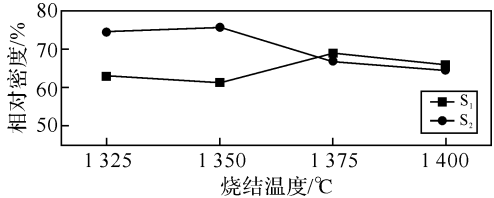


图 2 样品 S₁ 和 S₂ 的相对密度随烧结温度的变化
Fig. 2 Relative density of S₁ and S₂ change with sintering temperature change

2.1.2 ZrO₂ 添加量对样品致密化的影响 图 3 给了 ZrO₂ 添加量变化对 S₁ 和 S₂ 样品 0(1 325 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 350 $^{\circ}\text{C}$ 烧结)相对密度的影响规律. 结合图 1 和图 2, 可明显观察到, 随着 ZrO₂ 添加量的增加, 样品的相对密度先升高再降低, 升高的幅度较大, 而降低的幅度较小, 这说明添加 ZrO₂ 一定程度上有利于样品相对密度的提高, 但增大添加量并不利于样品的致密化, 其最佳添加量应在 2 % 左右.

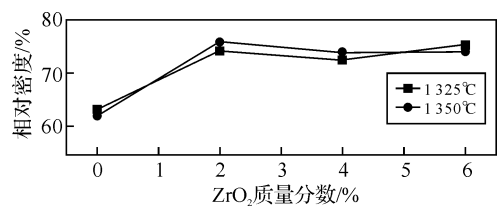


图 3 ZrO_2 添加量的变化对 S_1 和 S_2 样品相对密度的影响

Fig. 3 change of the ZrO_2 add content affect the relative density of S_1 and S_2

2.2 物相组成的影响因素

2.2.1 烧结温度对物相组成的影响 图 4 和图 5 分别是不同温度制备的样品 S_1 和 S_3 的 XRD 图谱. 在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的热处理时, β -锂辉石相已经形成^[15], 当石英固溶体完全转化为 β -锂辉石固溶体后, 热膨胀系数将不会有多大的变化^[16-17]; 对于 S_1 样品, 样品的烧结温度尽管变化很大, 但由图中主衍射峰基本没有位移, 样品的物相组成保持不变, 主晶相为 β -锂辉石, 另外含有少量的 Al_2O_3 ; 对于样品 S_3 , 尽管其烧结温度不同, 其物相基本保持一

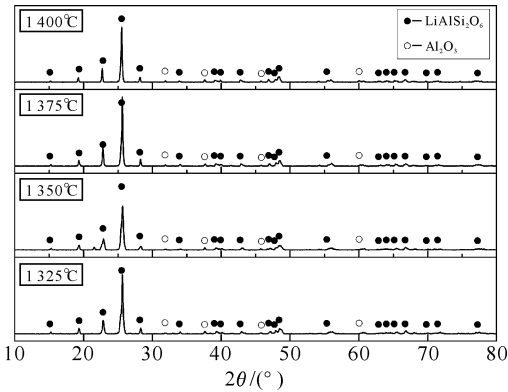


图 4 样品 S_1 在不同温度下的 XRD 图谱

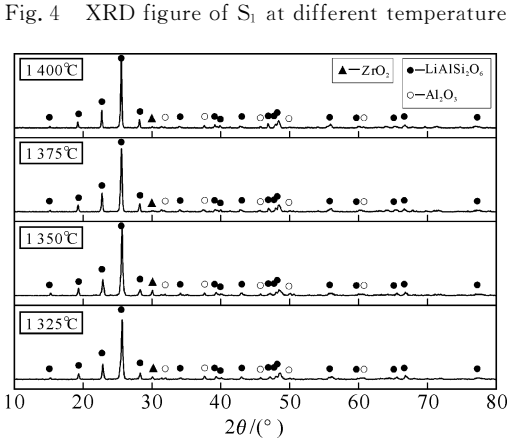


图 5 样品 S_3 在不同温度下的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD figure of S_3 at different temperature

致, 即主晶相为 β -锂辉石, 另含有少量的 Al_2O_3 和 ZrO_2 , 其中 ZrO_2 以四方相存在, 而且其 X-射线衍射峰 (30° 附近) 随着烧结温度的进一步升高 ($1\,375\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$) 趋于消失, 部分稳定的四方 ZrO_2 在较高的烧结温度下易转变为单斜相, 较低的烧结温度有助于保持 ZrO_2 物相的存在. 复合微结构影响烧结温度^[19]. 以上分析表明, 在 $1\,325\sim 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 的烧结温度范围内皆可获以 β -锂辉石主晶相为主的锂辉石陶瓷.

2.2.2 ZrO_2 添加量对物相组成的影响

图 6 和图 7 是 $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,375\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下烧结样品的 XRD 图谱. ZrO_2 的存在有利于多孔结构的形成与稳定性, 能显著改善锂辉石基质的抗热性与机械性能^[18], 由于在样品 $\text{S}_1\sim\text{S}_4$ 的配方中, ZrO_2 的添加量是逐渐增加的, 从图 6 可以看出, $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的样品中, 除含有主晶相 β -锂辉石和少量 Al_2O_3 外, ZrO_2 以其四方相游离态存在, 而且其峰强随 ZrO_2 添加量的增加而增加, 这说明, 较低的烧结温度有利于保持 ZrO_2 物相的独立存在, 而且不影响主晶相 β -锂辉石的合成. 从图 7 可以明显观察到, 当烧结温度提高到 $1\,375\text{ }^\circ\text{C}$, 所有的样品只包含有主晶相 β -锂辉石和少量 Al_2O_3 , ZrO_2 的峰完全消失, 说明较高的烧结温度使得样品中的 ZrO_2 与样品的杂质形成了低共熔的非晶相, 不利于促成样品中 ZrO_2 物相的独立存在. 烧结温度的升高促使样品中部分非晶相的生成, 使得样品的组成趋于均匀、一致. 这也从另一个侧面说明了当烧结温度为 $1\,375\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{S}_1\sim\text{S}_4$ 样品的密度值趋于一致这一事实.

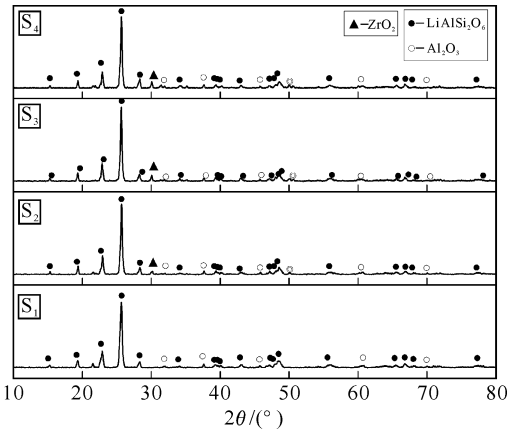


图 6 $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结样品 $\text{S}_1\sim\text{S}_4$ 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD figure of sample $\text{S}_1\sim\text{S}_4$ sintered at $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$

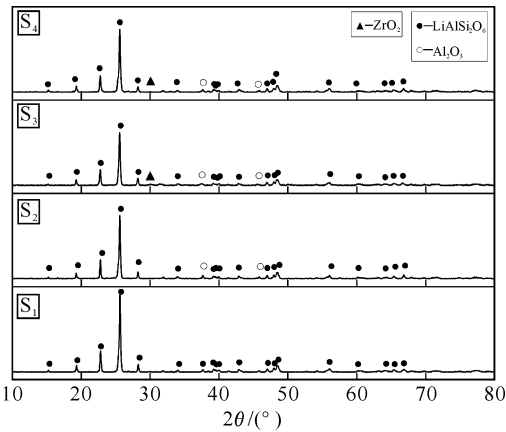


图 7 1 375 °C 烧结样品 S₁ - S₄ 的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD figure of sample S₁ - S₄ sintered at 1 375 °C

2.3 样品的显微结构

图 8 是不同样品热震前的 SEM 图像。
由图 8 中可以看出,对于未添加 ZrO₂ 的样品 S₁,样品中的气孔较多,最大孔径甚至超过 100 μm,晶粒之间的结合紧密,断裂方式为沿晶和穿晶两种断裂方式的复合,但以穿晶断裂方式为主;对于添加了 2% ZrO₂ 样品 S₂,气孔明显减少,晶粒之间结合紧密,但气孔的平均尺寸有一定程度的增大,这可能与 ZrO₂ 的添加降低了样品烧结过程中液相的粘度有关。液相粘度的降低,加速了气孔的重排或释放,提高了样品的致密化程度。

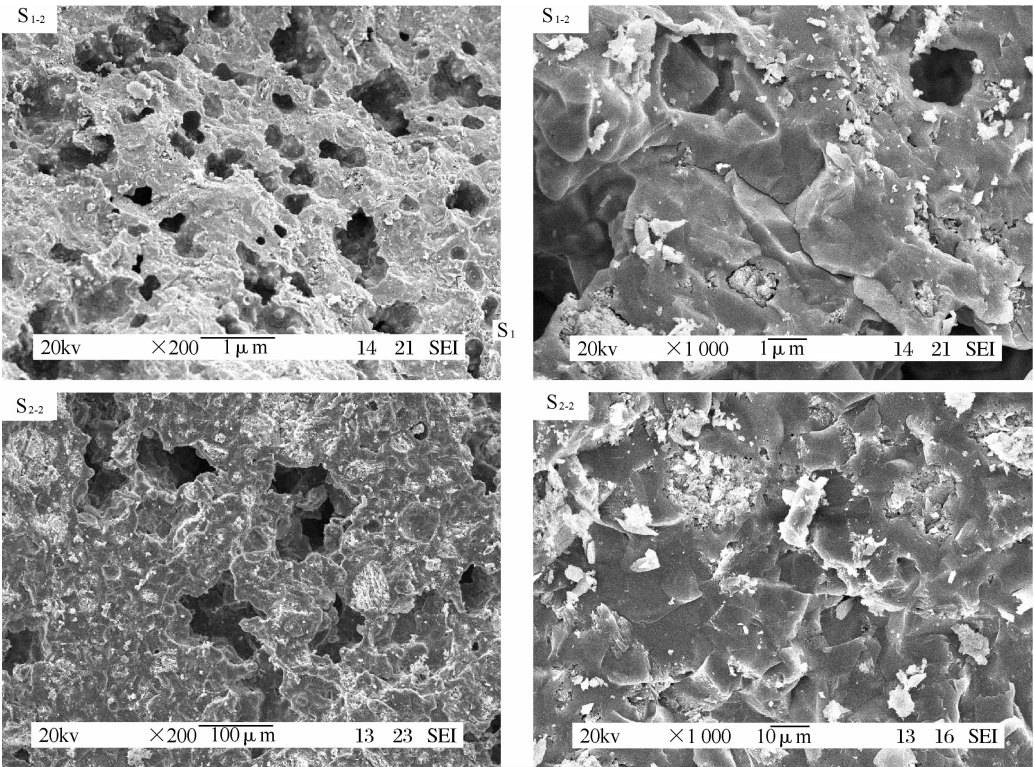


图 8 1 350 °C 烧结样品 S₁ 和 S₂ 断口不同放大倍数的 SEM 图像
Fig. 8 Different magnification SEM images of S₁ and S₂ sintered at 1 350 °C

2.4 抗热震性能评价

表 3 列出了 1 350 °C 烧结的样品 S₁ ~ S₄ 多次热震后表面的变化情况。
以 1 350 °C 的烧结温度所得样品 S₁ ~ S₄ 为例进行热震分析。由表 3 可以看出,所有样品尽管经历了 88 次室温 - 900 °C 至室温的热震循环,但样品边角保存完整,表面未观察到裂纹,样品初始形貌保持完整。
图 9 和图 10 分别是热震实验后样品表面和样品断口的 SEM 图像。

表 3 1 350 °C 烧结的样品 S ₁ ~ S ₄ 多次热震后表面的变化记录			
Table 3 record on surface changes of S ₁ ~ S ₄ sintered at 1 350 °C after several thermal shocks			
样品编号	热震温度/ °C	热震次数/ 次	边角、表面有无 损坏或裂纹
S ₁	900	88	无
S ₂			无
S ₃			无
S ₄			无

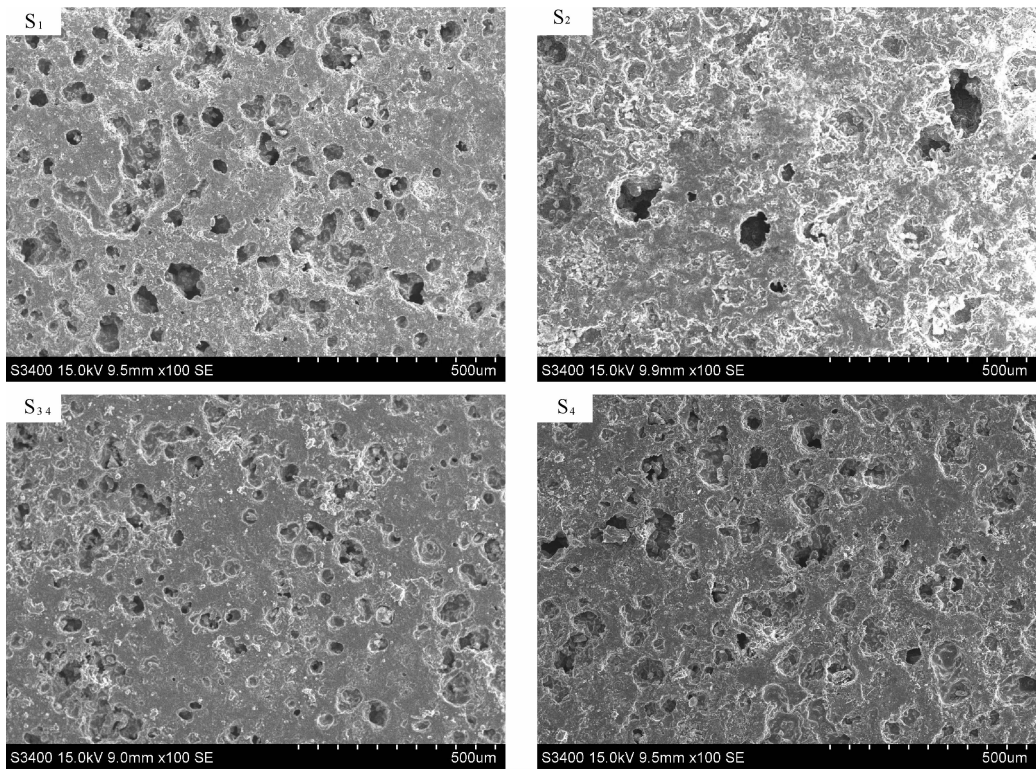


图 9 1 350 °C 烧结的样品 $S_1 \sim S_4$ 经过 88 次热震后表面的 SEM 图像
Fig. 9 SEM image of surface of $S_1 \sim S_4$ sintered at 1 350 °C after thermal shocks for 88 times

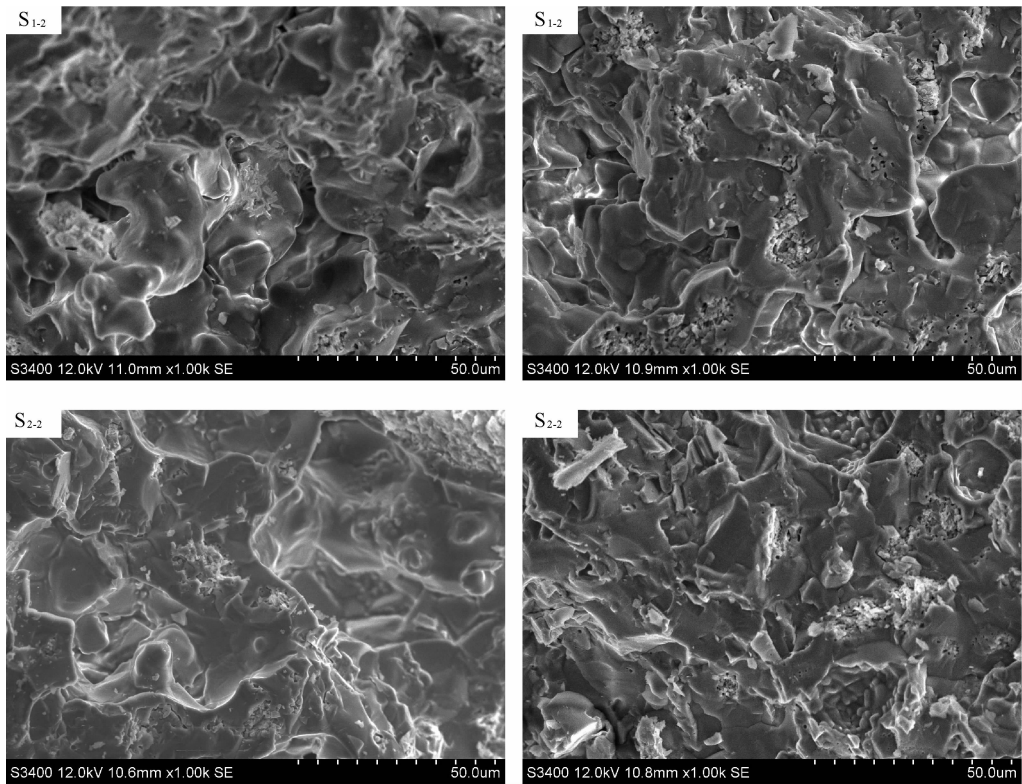


图 10 1 350 °C 烧结的样品 $S_1 \sim S_4$ 经过 88 次热震后断面 SEM 图像
Fig. 10 SEM image of fracture surface of $S_1 \sim S_4$ sintered at 1 350 °C after thermal shocks for 88 times

从图 9 和图 10 中可以看出,尽管经过多次热震,晶粒与晶粒之间结合紧密,晶粒与晶粒之间、晶粒与晶界之间没有裂纹产生,材料的显微结构

没有明显变化,表明锂辉石陶瓷具有优良的抗热震性能.这正是由于选用的 Li_2CO_3 其高温分解释放 CO_2 特性,改善其显微结构同时,产生的气孔能

钝化陶瓷微裂纹尖端,减小应力集中,降低弹性模量,且能促使热导率下降而起到隔热的作用. 另外,适量的体积膨胀会在陶瓷内部造成相应量的微裂纹,这些微小的裂纹会在淬冷时吸收一部分的能量,保护陶瓷材料不受破坏,从而使陶瓷的抗热震性获得改善.

图 11 是对热震 88 次后样品表面进行的 XRD 测试分析. 由图 11 可见,样品主晶相仍为 β -锂辉石,其中未添加 ZrO_2 样品 S_1 仍含有少量的 Al_2O_3 ,而添加 ZrO_2 样品 $\text{S}_2 \sim \text{S}_4$ 除含有少量的 Al_2O_3 外,还含有 ZrO_2 ,其中 ZrO_2 仍四方相独立存在. 与图 6 相比, ZrO_2 的峰的强度略有降低. 物相分析表明,锂辉石陶瓷的物相组成热震前后保持了较高的稳定性.

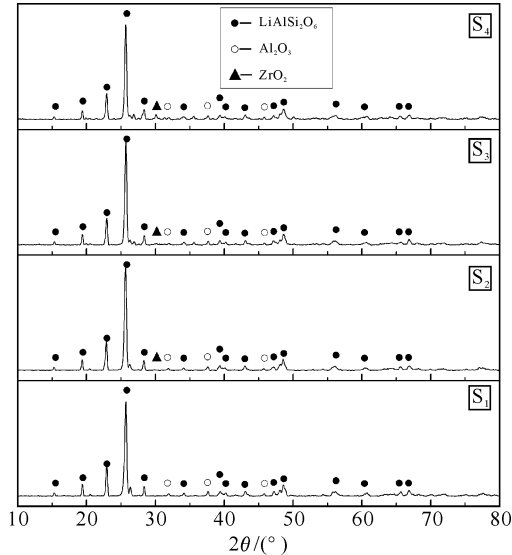


图 11 1 350 °C 烧结的样品 $\text{S}_1 \sim \text{S}_4$ 经过 88 次热震后表面的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD figure of surface of $\text{S}_1 \sim \text{S}_4$ sintered at 1 350 °C after thermal shocks for 88 times

3 结 语

a. 以 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Li_2CO_3 和 ZrO_2 为原料,在不同的烧结温度下采用常压烧结的方法制备得到了锂辉石陶瓷,通过 XRD 分析发现,陶瓷主相为锂辉石,并含有少量的 Al_2O_3 和 ZrO_2 . 结果表明在 1 325~1 400 °C 的烧结温度范围内皆可获以 β -锂辉石主晶相为主的锂辉石陶瓷.

b. 烧结温度和添加 ZrO_2 对样品的致密度都产生了一定影响. 其中,对配比不同的样品,烧结温度对相对密度产生的影响有所不同; ZrO_2 的添加有利于样品相对密度的提高,但添加量过大时不利于样品的致密化,其最佳添加量应在 2% 左右.

c. $\text{S}_1 - \text{S}_4$ 样品经历了 88 次室温-900 °C-室温的热震循环,但是样品边角保存完整,表面及断口 SEM 未观察到裂纹,物相组成稳定. 分析表明, ZrO_2 的适量加入及其独立存在有利于改善和提高材料的抗热震性能,常压反应烧结制备的 β -锂辉石陶瓷具有十分优异的抗热震性能及热震稳定性.

参考文献:

[1] Scheidler H, Rodek E. $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Glass - Ceramics [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1989, 68 (11):1926.

[2] Partridge G. An overview of glass ceramics [J]. Glass Technology,1994, 35 (3):116.

[3] Guedes M, Ferro A C, Ferreira J M F. Nucleation and crystal growth in commercial LAS composition [J]. Journal of the European Ceramic Society,2001, 21:1187 - 1194.

[4] 胡晓洪,张庆今. 锂辉石的工业应用[J],中国陶瓷, 1995,6:34 - 36.

[5] 李天伶. β -锂辉石的晶体化学性质及其低热膨胀性的结构解释[J]. 硅酸盐通报,1995,2:27 - 32.

[6] 李天伶. 锂质低膨胀釉[J]. 中国陶瓷,1993,3:16 - 21.

[7] Ropp J E. Thermal Expansion Coefficient - Crystallinity relations in $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass ceramics[J]. Am Cer Soc Bull, 1973, 52 (2): 499 - 500,504.

[8] Parsel D. Ceramic Transactions[J]. Am Ceram Soc, 1993,30:285 - 291.

[9] Xu X J, Ray C S and D E [J]. Am Ceram Soc,1991, 74:909 - 914.

[10] Beal G H, Duke D A. TransParent glass - ceramics [J]. Mater Sci, 1969,4(4):340 - 352.

[11] Nordmann A, Cheng Y B, Microstructure and properties of spodumene based Li - Si - Al - O - N glass ceramics[J]. British Ceramic Transactions, 1997,96(4):141 - 148.

[12] 邓伟强. 热处理对 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 微晶玻璃的影响[J]. 佛山陶瓷,2008,144(10):5 - 8.

[13] 赵越卿. 锂质耐热日用陶瓷材质及其机理的研究 [D]. 河北理工学院,2003.

[14] 曹爱红. 锂辉石对陶瓷烧结性能的影响[J]. 中国陶瓷,2006,42(7):30 - 32.

[15] Mandal S, Chakrabarti S, Ghatak S. Preparation and characterization of a powder precursor, consisting of oxides of Li - Al - Si in the form of hydroxyhydrogel for synthesis of β - spodumene ceramics[J]. Ceramics International,2004,30 (3): 357 - 367.

[16] Yun- Mo Sung. Mechanical properties of α - cordierite and β - spodumene glass - ceramics prepared by sintering and crystal lization heat treatment [J]. Ceramics International,1997,23:401 - 406.

[17] 刘树江. $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系统低热膨胀微晶玻璃的研究[D]. 中南大学,2001.

[18] Li Yao Hui,Cao J W, Liang K M. Preparation of porous spodumene/zircon composite ceramics and its thermal and mechanical properties[J]. Advances in Applied Ceramics,2009, 108(4) :226 - 230.

[19] Kobayashi, Hidehiko, Ishibashi, Noboru, Akiba, Tokuji, Mitamura, Takashi. Preparation and thermal expansion of mullite - β - spodumene composite [J]. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan,1990,98(9):1023 - 1028.

[20] 张巍,韩亚冬. 氧化铝基陶瓷抗热震性的研究进展[J]. 陶瓷学报,2008,29(2):193 - 198.

Preparation and thermal shock resistance of spodumene ceramics

*LI Ting -ting¹, ZHANG Si -tong², JI Jia -you¹, HUANG Zhi -liang¹,
BAO Shi -cong¹, CHEN Chang -lian¹*

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology University, Wuhan 430074, China;
2. Hunan Heng Helifer Ceramics Co. , Ltd. Hengyang 421200, China)

Abstract: Using Al_2O_3 , SiO_2 and Li_2CO_3 as raw materials, β - spodumene ceramics were prepared by adding different ratio of 3 Y - ZrO_2 and using pressureless sintering. Effect of sintering temperature and additive content on phase composition and microstructure was studied by XRD,SEM and the thermal shock resistance is evaluated by water quench method. Results showed that the main phase of all samples sintered at 1 325 - 1 400 $^{\circ}\text{C}$ is β - spodumene. ZrO_2 dispersion is beneficial to enhance the thermal shock resistance. Water quench tests from 900 $^{\circ}\text{C}$ to room temperature showed that spodumene ceramics embody excellent thermal shock stability.

Key words: pressureless sintering; β - spodumene; ZrO_2 ; thermal shock resistance

本文编辑:龚晓宁