

文章编号:1674-2869(2013)11-0059-06

添加氧化钙的硅酸锆陶瓷的性能

陈常连,王宏全,季家友,胡名卫,夏浩孚,林慧,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:以硅酸锆和硝酸钙为原料,采用湿磨的方法实现原料的均匀混合,制备了系列的添加氧化钙的硅酸锆陶瓷,利用阿基米德法和 X-射线衍射技术对硅酸锆陶瓷的密度、物相变化进行了表征,测试了其显微结构和抗折强度,重点讨论氧化钙添加量和烧成温度对硅酸锆陶瓷的影响。结果表明,1 450 °C 和 1 500 °C 烧结试样的体积密度随氧化钙添加量改变有较小变化,1 550 °C 烧结试样密度则随着氧化钙添加量增大而减小,密度最大值可达 4.19 克/立方厘米;样品的物相由硅酸锆和单斜氧化锆及少量稳定氧化锆组成,主晶相为硅酸锆;硅酸锆陶瓷有较多的气孔,是其致密度小的主要原因,硅酸锆陶瓷的主要断裂方式是沿晶断裂;硅酸锆陶瓷的抗折强度随着烧成温度的升高明显降低,随氧化钙添加量增大而先减小再增大,抗折强度最高可达 186.0 兆帕。

关键词:硅酸锆陶瓷;氧化钙;稳定氧化锆;单斜氧化锆;抗折强度

中图分类号:TB35 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.11.013

0 引言

$ZrSiO_4$ (硅酸锆)是四方晶状结构的硅酸盐矿物,化学稳定性优良,具有较好的各种性能^[1-3],在传统陶瓷生产中被广泛用于陶瓷釉料坯料及色料,起乳浊增白的作用^[4]。同时烧结 $ZrSiO_4$ 抗热震性极好,所以也可作高温结构陶瓷原料^[5]。 $ZrSiO_4$ 用于传统陶瓷中的研究已比较深入,但用于高温领域的研究相对较少。 $ZrSiO_4$ 高温条件下固相扩散缓慢,烧结较困难,一般要加入添加剂促进其烧结^[6];而且 $ZrSiO_4$ 在高温下容易分解,分解出单斜相 ZrO_2 (氧化锆)和非晶质的 SiO_2 (氧化硅)^[7];由于 ZrO_2 随着温度改变会发生相变,相变过程中伴随较大体积的变化^[8],导致烧结制品的开裂,所以需对 $ZrSiO_4$ 分解出的 ZrO_2 进行掺杂稳定抑制其相变化导致的体积变化,或者采取措施抑制 $ZrSiO_4$ 的分解以减少 ZrO_2 的生成。 CaO (氧化钙)作为研究最早的一种稳定剂,对 ZrO_2 具有较好的稳定作用^[9-10]。已有研究表明 Ca^{2+} 半径与 Zr^{4+} 相近,它在 ZrO_2 中溶解度很大, CaO 可以和 ZrO_2 形成置换型固溶体,起到稳定 ZrO_2 的作用^[11],同时碱土金属氧化物 CaO 的加入还可以降低 $ZrSiO_4$ 的烧结温度,促进 $ZrSiO_4$ 的烧结^[7]。本文以 CaO 为添加剂,探究 CaO 对 $ZrSiO_4$ 分解的

作用及对其生成物 ZrO_2 的稳定作用,并对 $ZrSiO_4$ 陶瓷的力学性能进行分析。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

实验试剂: $ZrSiO_4$,山东辰源超细粉体有限公司;四水硝酸钙,分析纯,天津博迪化工股份有限公司。

实验所需仪器:分析天平,CPA1245(精度 0.1 mg),德国赛多利斯股份有限公司;DZ-2BC 型真空干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;SX-2.5-10 型箱式电阻炉,天津市泰斯特仪器有限公司;769YP-24B 粉末压片机,天津市科器高新技术公司;Nabertherm LHT08/17 高温台式炉,德国纳博热工业炉有限公司;KQ-50 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;日本理光 D/MAX-IIIB 型转靶粉末 X-射线衍射(XRD)仪;扫描电镜,JSM-5610LV,QUANTA400;微机控制保温材料试验机,上海域晨仪器有限公司。

1.2 实验方法及过程

由于 CaO 和 $ZrSiO_4$ 都是固体粉末,且都不溶于无水乙醇,要把这两种物质混合均匀很难。本实验用硝酸钙代替 CaO ,硝酸钙溶于无水乙醇,用湿磨的方法可实现 $ZrSiO_4$ 与硝酸钙的均匀混合,经

收稿日期:2013-09-29

基金项目:湖北省教育厅重点科研项目(No. D20101505);国家自然科学基金(No. 51374155);国家 973 预研项目(No. 2011CB411901)

作者简介:陈常连(1967-),男,山东青岛人,副教授,博士。研究方向:先进结构及功能陶瓷。

过 600 ℃热处理后硝酸钙分解就可以得到 CaO 与 ZrSiO₄ 的混合体。考虑到 CaO 对 ZrSiO₄ 分解出来单斜 ZrO₂ 的稳定作用,而 CaO 量过多则会与 ZrSiO₄ 分解出的 SiO₂ 形成硅酸盐矿物,所以以 CaO 占 CaO 和 ZrO₂ 质量和的 4%、5%、6%、7% 进行配料,计算出所需四水硝酸钙和 ZrSiO₄ 的量。

按比例称取一定量的 ZrSiO₄ 和硝酸钙粉末混合后,以无水乙醇为溶剂进行充分研磨,待无水乙醇基本挥发完时放入真空干燥箱干燥,稍稍研磨后将混合的粉末倒入坩埚中,置于箱式电阻炉中 600 ℃保温 2 h 使硝酸钙完全分解为 CaO,冷却后再研磨至较小颗粒的混合物粉末,即为混合均匀的 ZrSiO₄ 和 CaO 粉末。

称取一定量的混合体粉末在粉末压片机上压制成型,然后将坯体置于高温烧结炉中按照一定的烧成制度进行烧结,烧结温度为 1 450、1 500、1 550 ℃烧结,烧结完毕后样品随炉冷却至室温即得到 ZrSiO₄ 陶瓷。

1.3 实验表征

采用阿基米德法测试 ZrSiO₄ 陶瓷的密度;通过日本理光 D/MAX-IIIB 型转靶粉末 X-射线衍射(XRD)仪分析 ZrSiO₄ 陶瓷的物相组成,使用 CuK α 射线,角度范围 20~80°,扫描速度为 4(°)/min;采用扫描电镜(JSM—5610LV,QUANTA400)对其显微结构进行分析;采用(WDW-50 微机控制保溫材料试验机)三点弯曲法测试烧结样的抗折强度。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷的体积密度分析

图 1 给出了 ZrSiO₄ 陶瓷的体积密度随 CaO 添加量的变化趋势。

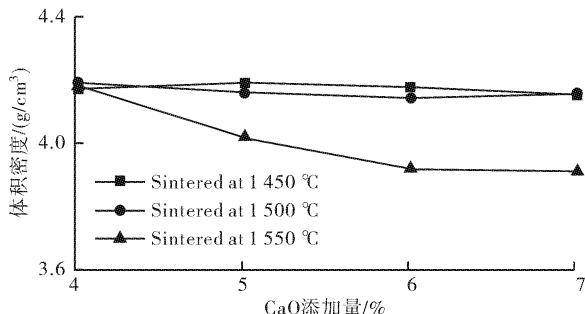


图 1 ZrSiO₄ 陶瓷的体积密度随 CaO 添加量的变化

Fig. 1 The bulk density of zirconium silicate ceramic

从图 1 可以看出,烧结样的体积密度分布在 3.90~4.20 g/cm³。1 450 ℃和 1 500 ℃烧结试样的体积密度随 CaO 添加量改变有较小变化,1 550 ℃烧结试样密度则随着 CaO 添加量增大而

明显减小。三个烧成温度下,1 450 ℃和 1 500 ℃烧成的 ZrSiO₄ 陶瓷体积密度相差不大,都在 4.15 g/cm³ 左右,而 1 550 ℃下 ZrSiO₄ 陶瓷的体积密度则显著低于前两个温度的烧结样。

2.2 ZrSiO₄ 陶瓷物相分析

2.2.1 温度对烧结试样物相的影响 图 2 是添加质量分数为 4% CaO 的烧结样品随烧结温度变化的 XRD 图谱。由图 2 可以看出,对于添加 CaO 质量分数为 4% 的样品,样品的物相由 ZrSiO₄ 和单斜 ZrO₂ 及稳定 ZrO₂(四方相或立方相)组成,主物相为 ZrSiO₄,稳定 ZrO₂ 物相衍射峰强度随烧结温度的升高呈现逐渐减弱的趋势,单斜 ZrO₂ 物相的衍射峰强度随烧结温度的升高变化略有增加。

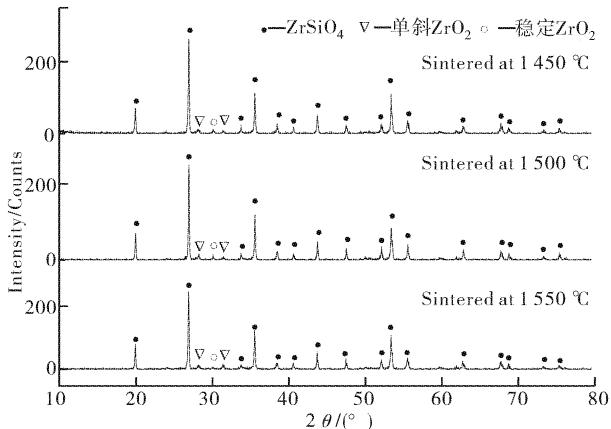


图 2 质量分数 4% CaO 的 ZrSiO₄ 陶瓷 XRD 图谱

Fig. 2 Mass fraction 4% CaO XRD pattern of zirconium silicate ceramic

图 3 是添加质量分数为 7% CaO 的烧结样品随烧结温度变化的 XRD 图谱。由图 3 可以看出,对于添加质量分数为 7% 的样品,物相与 4% 添加量的试样基本一致,只是各物相衍射强度有所差异。随着温度的升高,单斜 ZrO₂ 物相的衍射峰强度明显增强,1 550 ℃烧结样品的稳定 ZrO₂ 的峰强相对于另外两个温度的峰强大幅度降低。

对比不同温度下的物相可以看出,在实验条件下,ZrSiO₄ 均有分解,Ca²⁺半径与 Zr⁴⁺相近,它在 ZrO₂ 中溶解度很大,可以和二氧化锆形成置换型固溶体,起到稳定 ZrO₂ 的作用,所以样品的 XRD 图谱中有单斜 ZrO₂ 相和稳定 ZrO₂ 相的衍射峰。CaO 可以稳定部分的单斜 ZrO₂,我们可以在 1 450 ℃和 1 500 ℃衍射图上看到稳定 ZrO₂ 的峰;但是温度达到 1 550 ℃,稳定 ZrO₂ 的峰变得很弱,这可能是较高烧结温度下,CaO 与 ZrSiO₄ 分解出的 SiO₂ 形成硅酸盐矿物,从而使其对 ZrO₂ 的稳定作用减弱。

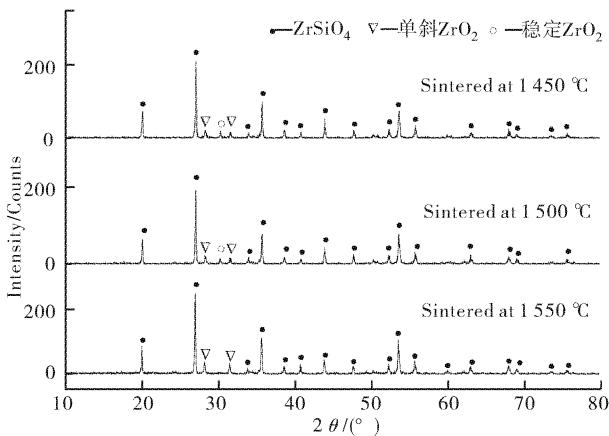
图3 质量分数 7%CaO 的 ZrSiO_4 陶瓷 XRD 图谱

Fig. 3 Mass fraction 7% CaO XRD pattern of zirconium silicate ceramic

1 550 °C下 ZrSiO_4 陶瓷的体积密度显著低于前两个温度的烧结样的部分原因在于 ZrO_2 的物相变化。 ZrO_2 相变过程中伴随着体积效应,由稳定 ZrO_2 转变为单斜 ZrO_2 中体积会有所膨胀,相比 1 450 °C 和 1 500 °C 的烧结试样,1 550 °C下烧结试样稳定 ZrO_2 的峰非常弱,烧结样中稳定 ZrO_2 的含量很低,也就是在相变过程中稳定 ZrO_2 向单斜 ZrO_2 转变的程度较大,体积膨胀较大,因此其体积密度较小。

2.2.2 CaO 添加量对烧结试样物相的影响

图4是1 500 °C烧结样品的XRD图谱。对比 ZrSiO_4 原料的衍射图,由图中可以明显看出,添加 CaO 的所有样品都是由 ZrSiO_4 和单斜 ZrO_2 及少量的稳定 ZrO_2 (四方相或立方相)组成,主物相为 ZrSiO_4 ;对于1 500 °C烧结的样品,其单斜 ZrO_2 的峰强均较弱,而且随着 CaO 添加量的增加,单斜 ZrO_2 的峰强只是略有增加,而稳定 ZrO_2 的峰强变化不明显。图5是1 550 °C烧结样品的XRD图谱。由图5可以看出,对于1 550 °C烧结的样品,其单斜 ZrO_2 的峰强随着 CaO 添加量的增加而明显增强,稳定 ZrO_2 的峰几乎难以观察到。

对比添加 CaO 的所有样品物相可知,在实验条件下, ZrSiO_4 均有分解,随着 CaO 添加量的增加,单斜和稳定 ZrO_2 的峰强增强,这说明了 CaO 添加量的增加促使 ZrSiO_4 分解。加入 CaO 的另一个作用是可以用 CaO 来稳定单斜 ZrO_2 ,从 XRD 图谱中明显可以看到稳定 ZrO_2 的衍射峰。在 1 450 °C 和 1 500 °C 的图谱中,比较各个含量的 CaO 的加入量发现图谱并未有大的差异。在 1 550 °C 的图谱中,随着 CaO 的加入量由质量分数 4% 增加到 7%,可以明显看出单斜 ZrO_2 的峰强在增大,而稳定 ZrO_2 的衍射峰非常弱。

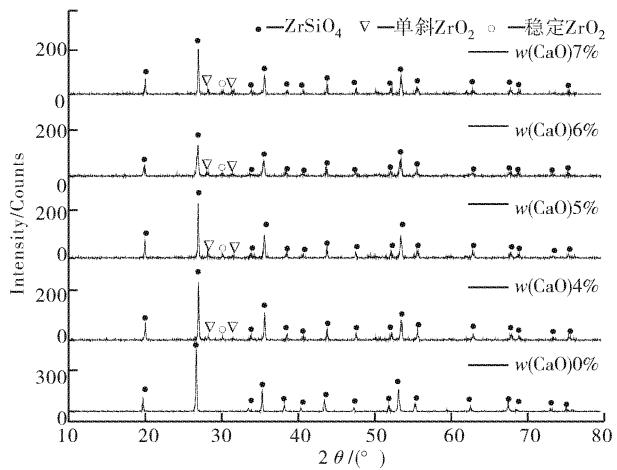


图4 1 500 °C烧结样的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of 1 500 °C sintered samples

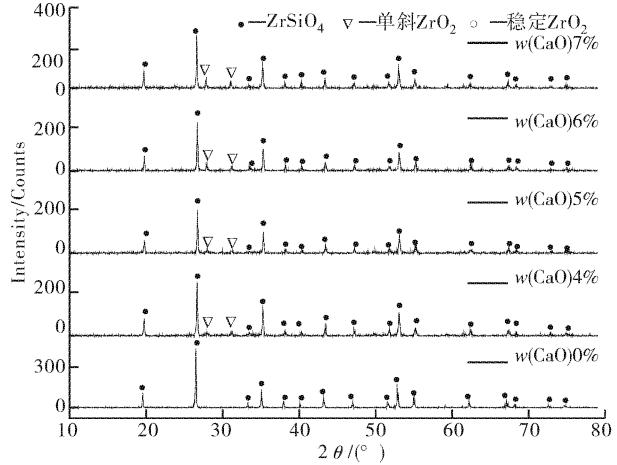


图5 1 550 °C烧结样的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of 1 550 °C sintered samples

图5中的物相也可以解释1 550 °C烧结试样密度随着 CaO 添加量增大而明显减小,CaO 添加量从质量分数 4% 增加到 7%,单斜 ZrO_2 含量一直增加,稳定 ZrO_2 含量一直减少到几乎没有。 ZrO_2 相变过程中伴随着体积效应,1 550 °C时随着 CaO 添加量的增加稳定 ZrO_2 向单斜 ZrO_2 的转变程度越来越大,体积膨胀也越来越大,所以体积密度随着 CaO 添加量的增加而减少。

以上分析表明,样品的主物相为 ZrSiO_4 ,还含有单斜 ZrO_2 和微量稳定的 ZrO_2 ;对于同一 CaO 添加量的样品,单斜 ZrO_2 的峰强随着烧结温度的改变基本保持不变,对于同一温度下烧结的不同 CaO 添加量的样品,其单斜 ZrO_2 的峰强随着 CaO 添加量的增加而增加,但是稳定 ZrO_2 的峰强变化不明显,CaO 的添加促使 ZrSiO_4 分解,并对分解出的单斜 ZrO_2 有一定的稳定作用。

2.3 ZrSiO_4 陶瓷的显微结构

如图6是烧结 ZrSiO_4 陶瓷的表面SEM,从图中可以看出,烧结 ZrSiO_4 陶瓷均有较多的气孔,

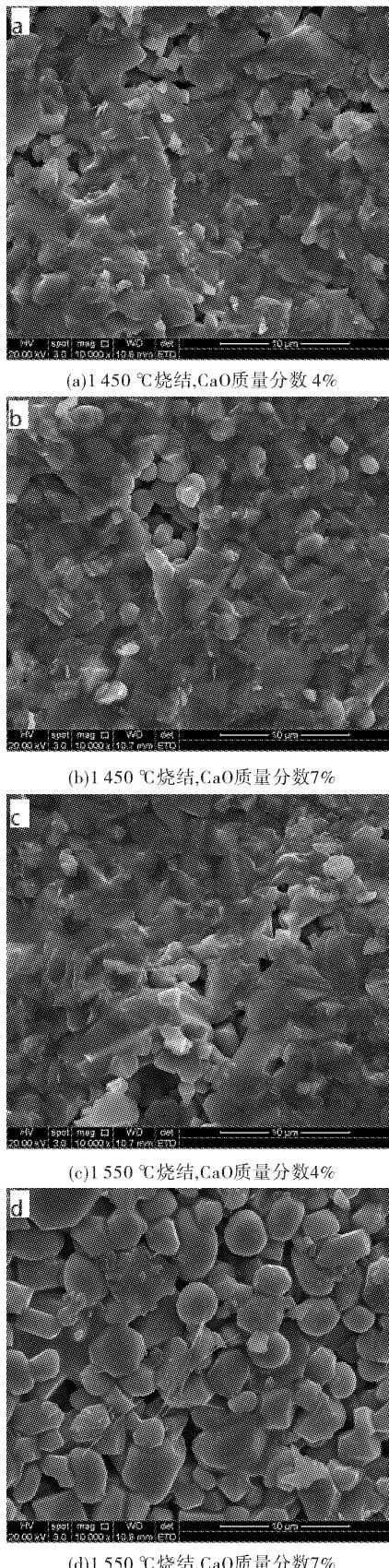


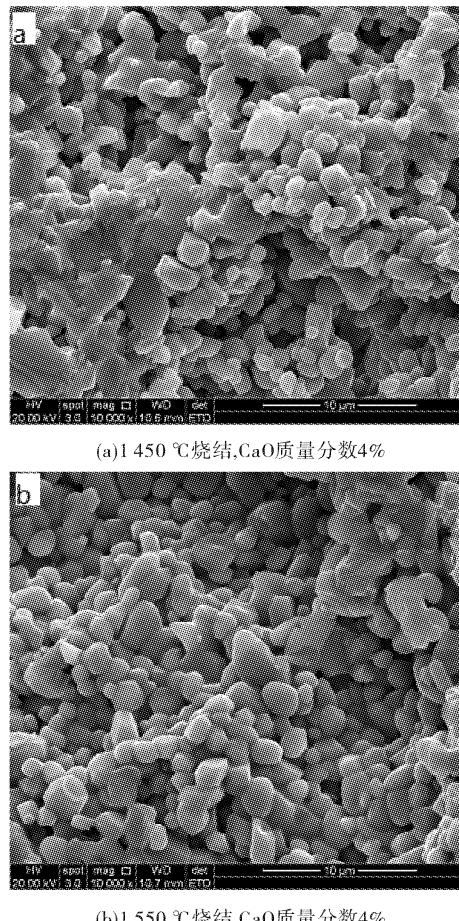
图 6 硅酸锆陶瓷的表面 SEM 图像

Fig. 6 SEM photographs of the zirconium silicate ceramic surface

是其密度较小、致密度较低的主要原因。晶粒大小不均匀,一些晶粒尺寸较大,这可能与物料研磨不

均匀,成型压力不均匀导致的二次再结晶有关。其中 1550 °C、7%CaO 添加量的陶瓷试样晶粒较其他试样晶粒明显稍大,而且有很少量的纤维状针状的物相出现,可能是因为烧结温度高,且添加 CaO 量较多,CaO 与 SiO₂ 在高温下形成的硅酸盐矿物有关。

ZrSiO₄ 陶瓷的断面结构如图 7。从图中可以看出明显的晶界,主要的断裂方式是沿晶断裂,晶粒的大小和晶粒间的连接程度对陶瓷的强度有重要的影响。1450 °C 烧结试样的晶粒较小,晶粒间连接较紧密。



(a) 1450 °C 烧结,CaO质量分数4%

(b) 1550 °C 烧结,CaO质量分数4%

图 7 样品断面的 SEM 图像

Fig. 7 SEM photographs of the samples section

2.4 ZrSiO₄ 陶瓷的抗折强度

图 8 给出 ZrSiO₄ 陶瓷的抗折强度图。ZrSiO₄ 陶瓷的抗折强度随着烧结温度的升高而明显减小,1450 °C 时抗折强度最高,因为此时烧结样品的密度较大,比较致密。随温度升高,晶粒变大,但是烧结样品的致密度并没有增加,1550 °C 烧结样品的致密度明显下降,这导致了 ZrSiO₄ 陶瓷抗折强度随温度升高而减少。ZrSiO₄ 陶瓷的抗折强度随 CaO 添加量增多而先减少后增大,质量分数 6% 添加量的 ZrSiO₄ 陶瓷的抗折强度是最低的,这与烧

结试样的致密度,及所含的气孔、裂纹的大小和数量有关。在1450℃,质量分数4%CaO添加量时,ZrSiO₄陶瓷的抗折强度最大,可达186.0 MPa。

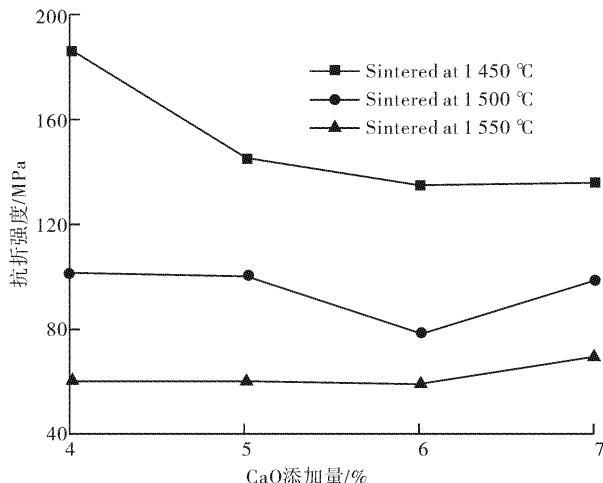


图8 ZrSiO₄陶瓷的抗折强度图

Fig. 8 The flexural strength of zirconium silicate ceramic

3 结语

a. 1450℃和1500℃下,ZrSiO₄陶瓷较致密,CaO添加量的变化对密度影响较小,1550℃时,ZrSiO₄陶瓷致密性有所下降,密度随CaO添加量的增加而减小。

b. 样品的主物相为ZrSiO₄,还含有单斜ZrO₂及微量稳定ZrO₂(四方相或立方相)。CaO的添加促使了ZrSiO₄的分解和稳定ZrO₂的生成。

c. ZrSiO₄陶瓷的气孔较多是其密度小的主要原因,主要断裂方式为沿晶断裂。

d. 同一CaO添加量,ZrSiO₄陶瓷的抗折强度随烧结温度的升高而降低,同一烧成温度下,抗折强度随CaO添加量的增加变化不大。1450℃,质量分数4%CaO添加量的ZrSiO₄陶瓷的抗折强度最大,达到186.0 MPa。

致谢

感谢湖北省教育厅及国家自然科学基金委员会的经费支持!

参考文献:

- [1] Rendtorff N M, Garrido L B, Aglietti E F. Effect of the addition of mullite-zirconia to the thermal 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) EJ-I [J]. Science Direct, 2008, 28: 2199 -2211.
- [3] 王广芹,陈常连,季家友,等. 硅酸锆陶瓷的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(8):90-94.
- [4] 黄芯红,黄惠宁. 硅酸锆在传统陶瓷中的应用现状及发展前景[J]. 佛山陶瓷,2010,20(1):4-8.
- [5] 王坚青. 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,2009.
- [6] GENG Ke-ming, QU Yuan-fang, XU Yan-qing, et al. Sintering properties of zircon refractories [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37 (Supplement 1):160-163. (in Chinese)
- [7] 袁章福,罗敏,唐勇,等. 锆英石热分解的实验研究 [J]. 化工冶金,1995,16(3):212-218.
- [8] YUAN Zhang-fu, LUO Min, TANG Yong, et al. Experimental studies on zircon thermal decomposition[J]. Engineering Chemistry&Metallurgy, 1995, 16 (3): 212-218. (in Chinese)
- [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 Society, 1996, 16: 231-231.
- [11] 孙静,黄传真,刘含莲,等. 稳定氧化锆陶瓷的研究现状[J]. 机械工程材料,2005,29(8):1-3.
- [12] SUN Jing, HUANG Chuan-zhen, LIU Han-lian, et al. A review on the stabilized zirconia ceramics doped with stabilizers[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2005, 29(8):1-3. (in Chinese)

Performance of zirconium silicate ceramic doped calcium oxide

CHEN Chang-lian, WANG Hong-quan, JI Jia-you, HU Ming-wei, XIA Hao-fu, LIN Hui, HUANG Zhi-liang

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

Abstract: To mix the raw materials completely, a series of zirconium silicate ceramic doped calcium oxide were prepared by wet milling, using zirconium silicate and calcium nitrate as the raw material. The phases of the sintered samples were characterized by X-ray diffraction, and the density was calculated by Archimedes method. We also measured the microstructures and the rupture strength. The influence of calcium content and sintering temperature on zirconium silicate ceramic was also discussed. The results show that, as the additive amount of the calcium oxide increasing, the volume density has a little change in the samples which were sintered respectively at 1 450 °C and 1 500 °C, but decreasing in which were sintered at 1 550 °C; the maximum of the volume density can reach 4.19 g/cm³; all samples consist of zirconium silicate, monoclinic zirconia and a little stabilized zirconia. The principal crystal phase is zirconium silicate; zirconium silicate ceramic has more pores, which is the main reason of its small density; the main fracture mode of zirconium silicate ceramic is the intergranular fracture; as the sintering temperature increasing, the rupture strength decreases significantly; when the additive amount of the calcium oxide increasing, the rupture strength first decreases to a degree and then rises, and the maximum of the rupture strength can reach 186.0 MPa.

Key words: zirconium silicate; calcium oxide; stabilized zirconia; monoclinic zirconia; flexural strength

本文编辑:龚晓宁