

文章编号: 1000-2276(2006)01-0011-04

锆溶胶制备及其对刚玉莫来石复相陶瓷性能的影响

郭兴忠 程本军 杨辉

(浙江大学纳米科学与技术中心, 杭州: 310027)

摘要

采用溶胶-凝胶法合成了锆溶胶,并在刚玉-莫来石质材料中引入 ZrO_2 ,分析了 ZrO_2 溶胶对刚玉-莫来石复相陶瓷性能的影响特征。研究表明 ZrO_2 在主体材料中形成纳米包裹薄膜, ZrO_2 的分布可控和均匀掺入,不仅提高复相陶瓷的抗热震性、高温强度及蠕变性,而且还使微观结构可控、晶粒尺寸均匀。加入 ZrO_2 溶胶产生氧化锆粒子的应力诱导相变增韧和微裂纹增韧是刚玉-莫来石质材料热震稳定性提高的主要原因。

关键词: ZrO_2 溶胶, 刚玉-莫来石, 复相陶瓷

中图分类号: TQ174.75+8 文献标识码: A

1 前言

刚玉-莫来石质材料具有优良的高温强度、抗蠕变性、抗热震性和较高的使用温度(1650℃),其化学稳定性良好,不易与所承烧的产品发生反应。国内高温瓷件的推板窑常采用刚玉-莫来石质窑具,与国外产品相比,推板砖的寿命较低且稳定性不好,应用时的耐磨性以及抗弯强度还不够理想,使用中易于磨损和断裂^[1-2]。

ZrO_2 作为一种金属氧化物,由于它具有非常优异的物理和化学性质,常被引入复相陶瓷基质中以提高复相陶瓷性能。另外,在材料制备方面,溶胶-凝胶技

术具有高纯度、高均匀性以及低的合成温度等优点,在高技术陶瓷等制备方面起到了很大作用。因此,本文通过加入二氧化锆溶胶来研究其对刚玉-莫来石质材料的影响非常有现实意义。

2 试验内容

ZrO_2 溶胶制备:采用 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为主要原料,将一定比例的乙醇和水的混合溶液加到氧氯化锆中,配制成一定浓度的透明溶液,加入一定比例的双氧水,搅拌0.5 h,待充分反应后,向溶液中滴加 NH_4OH 溶液,并快速搅拌,逐渐形成透明的溶胶。

原料选择:以美铝公司的板状刚玉、开封特耐的

表1 试验配方

Table1 Batch composition of the specimens

项目	白刚玉	莫来石	α -氧化铝	烧结剂	聚乙烯醇 (外)	ZrO_2 溶胶 (外)	单斜 ZrO_2 (外)
	320目	320目	5 μm	2 μm			
1#	14%	10%	7%	5%	4.0%	/	/
2#	14%	10%	7%	5%	/	4.0%	/
3#	14%	10%	7%	5%	4.0%	/	0.35%

电熔莫来石为骨料,以电熔白刚玉、电熔莫来石以及氧化铝为细粉,以二氧化锆溶胶或聚乙烯醇为结合剂。1#~3# 配方的颗粒配比一样,都为白刚玉(2.5-1.0)25%、板状刚玉 22%、莫来石 15%。3 个配方基质的具体比例见表 1。

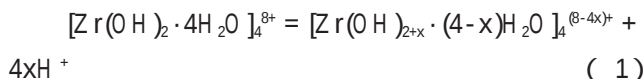
试样制备:用作结合相的粉料用球磨机混料均匀,混料时间为 12 h,将颗粒相按设计配方混合均匀,加适量聚乙烯醇搅拌,再加结合相,搅拌均匀后出料,因料 2d 后采用压力机成型。成型试样干燥后,分别于 1600、1650 及 1700 ℃ 烧成,保温时间为 4 h。

性能表征:烧成试样的物理力学性能参照相关国家标准进行,其中热稳定性试验采用水冷法,直接采用 25 mm×25 mm×125 mm 试样进行试验,将高温炉升温至 1100 ℃,放入试样,在规定的时间内将温度重新升至 1100 ℃ 后,保温 30 min,取出后置于流动的室温水(20 ℃ 左右)急冷 3 min,用试样残余强度百分率来表征制品的热稳定性。抗蠕变试验条件为空气中 1600 ℃ 保温 25 h。高温抗折强度采用 25 mm×25 mm×125 mm 试样进行试验,试验条件为空气中 1400 ℃×3 h。采用 S-570 型扫描电镜(SEM)观察经热冲击前后试样断裂表面的显微结构形貌。

3 结果与讨论

3.1 锆溶胶形成与稳定

当 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于水时,存在水解和缩聚反应,主要是以四聚物的形式存在,是由 4 个锆原子形成一个正方形,每一个锆原子与 4 个 OH 桥和 4 个水分子连接。四聚物的结合水失去 H^+ ,失去质子的方程式为:



失去质子的四聚物进一步聚合,通过羟基架桥,形成含 16 个锆原子的聚合物。

当双氧水加入后,观察到氧氯化锆溶液中有大量具有强烈刺激气味的气体产生,这是因为发生以下反应生成了氯气:



这样就除去了溶液中的杂质离子 Cl^- ,避免了需

多次洗涤以除去 Cl^- 的繁琐工艺,更适合工业化生产。制备过程中发现,随 H_2O_2/Zr 值的增大,锆溶胶形成所需的 pH 值逐渐增大,这是因为加入双氧水,对氧氯化锆的水解具有催化作用,加入量越多,氧氯化锆水解越多,形成溶胶所需的 pH 值越大。

双氧水加入量适当时,对氧氯化锆水解起促进作用,缩聚反应速度加快,溶胶粒子尺寸小,分布均匀,溶胶稳定性增加。

3.2 锆凝胶的 DTA 曲线

图 1 为锆凝胶的差热曲线,其中 91.5 ℃ 有一较宽

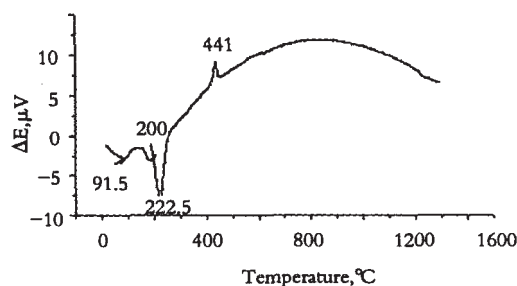


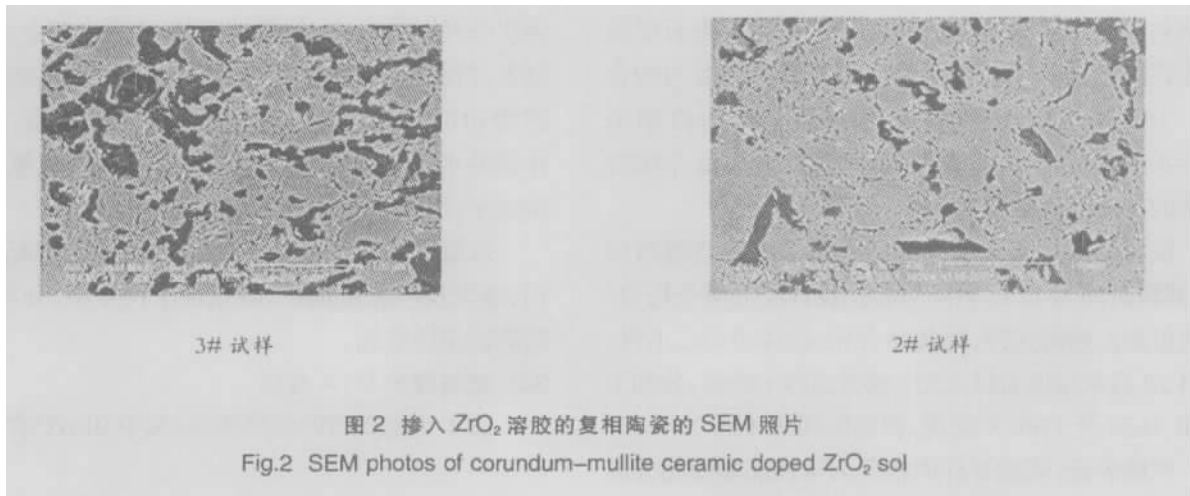
图 1 凝胶的 DTA 图谱
Fig.1 DTA of ZrO₂ gel

表 2 刚玉-莫来石复相陶瓷的性能

Table2 Properties of corundum- mullite duplex ceramics

项 目	1 #	2 #	3 #
体密 /g·cm ⁻³	2.96	3.0	2.99
气孔 /%	18.7	18.0	18.3
抗折 /MPa	10.40	13.49	11.23
耐压 /MPa	65.99	78.52	58.97
高温抗折 /MPa	4.19	7.31	7.16
强度损失率 /%	33.19	28.06	30.01

吸热峰,对应溶胶干燥初期的脱水过程。200 ℃ 之间有一明显放热峰,对应 ZrO_2 单斜晶相的产生,222.5 ℃ 为结构水的挥发温度,在 441 ℃ 处有另一放热峰,为 ZrO_2 单斜向四方相转变。当晶粒尺寸减至纳米级时,大量的表面和界面结构对材料的物相和相变产生很大影响,引入大的表面能和界面能。这导致相变时自由能的变化与常规不同,使本来在室温下不稳定的相可以变为稳态或亚稳态。可见二氧化锆溶胶可在低温



形成单斜或四方 ZrO_2 , 两者必然会对刚玉 - 莫来石材料的烧结和其他性能产生较大的作用。

3.2 锆溶胶对刚玉莫来石复相陶瓷性能的影响

表 2 为刚玉 - 莫来石材料的理化性能指标, 由表中可以看出, 加入二氧化锆溶胶的 2# 试样的体密较高, 气孔率较低, 常温耐压和抗折比不加的 1# 试样提高 25% 左右。高温抗折比不加的 1# 试样提高 75% 左右。与 3# 相比, 2# 的常温耐压和抗折较高, 但高温抗折两者相当。热震稳定性比不加的 1# 试样及 3# 试样稍有提高。2# 试样常温强度较高的主要原因是二氧化锆溶胶低温分解的二氧化锆相活性较大, 对材料的烧结有较大的促进作用。根据文献^[6]可知, 当适量的 ZrO_2 加入到刚玉莫来石材料中时, 较小的不规则粒状的单斜 ZrO_2 晶体主要分布于刚玉和莫来石骨架结构的间隙, 因此产生了强化作用。从而提高了材料的高温强度。

根据 Hasselman 断裂发生和裂纹扩展的统一理论:

$$\text{抗断裂参数 } R_{st} = (r/\alpha^2 E_0)^{1/2}$$

$$\text{裂纹稳定性参数 } R_{st} = (kr/\alpha^2 E_0)^{1/2}$$

可见, 对于刚玉 - 莫来石材料来说, 其断裂表面能和热传导率越高, 热膨胀系数和弹性模量越低, 材料的抗热冲击性越好。对于加入氧化锆的试样, 氧化锆粒子的应力诱导相变增韧和微裂纹增韧是材料热震稳定性提高的主要原因。对于加入二氧化锆溶胶的试样来说, 一方面, 由于在基质中引入第二相, 热应力因两者膨胀系数的不同而产生显微裂纹, 这些显微裂纹不仅可提高材料的断裂表面能, 而且可降低材料的弹性

模量, 所以, 可提高材料的抗热震性。另一方面, 可使单斜 ZrO_2 单斜向四方相转变的温度由 1200 降低到 438.7, 从而可提高材料的热震稳定性。因此, 氧化锆粒子的应力诱导相变增韧和微裂纹增韧是刚玉 - 莫来石质材料性能提高的主要原因。但是, 由于加入二氧化锆溶胶的试样烧结性较好, 气孔率较低, 这在一定程度上影响了二氧化锆溶胶对热震稳定性的提高作用, 从而使二氧化锆溶胶对刚玉 - 莫来石材料热震稳定性的作用不是非常显著。因此, 对于加入氧化锆溶胶的试样, 氧化锆粒子的应力诱导相变增韧和微裂纹增韧同样是刚玉 - 莫来石质材料热震稳定性性能提高的主要原因。

对于刚玉 - 莫来石材料来说, 加入二氧化锆溶胶, 从显微结构及理化指标可以看出, 不仅可降低材料的气孔率, 而且可促进莫来石的形成, 晶粒较大, 从而降低晶界的比例。另外, 二氧化锆的存在可提高玻璃相的粘度, 因而使材料的抗蠕变性能有较大的提高。

从刚玉 - 莫来石复相陶瓷的显微结构(图 2)可以看出, 以二氧化锆溶胶为莫来石 - 刚玉质抗热震复相陶瓷结合剂的试样经过高温热处理后, 二氧化锆凝胶原位生成亚微米二氧化锆结晶颗粒, 成为结合基质的一部分。一方面, 可控制 ZrO_2 的分布, 使 ZrO_2 在主体材料中均匀分布, 达到定量均匀掺入的目的, 从而可获得微观结构可控、晶粒尺寸大小均匀、使的作用得以充分发挥; 另一方面, 有利于组织结构微细化, 并且使 ZrO_2 均匀分布于颗粒与基质的交界处和基质之间, 为完成增韧提供了基础, 使得复相陶瓷在热震过

程中产生热应力时,裂纹扩展具有较大的阻力,产生了第二相颗粒的增韧作用,提高了复相陶瓷抗折强度保持率与断裂韧性,表现出较好的抗热震性。其中 3# 试样莫来石发育差,难以见到发育良好的柱状晶体。 ZrO_2 为不规则粒状,分散分布,一般 $<5.0\ \mu m$ 。基质为多孔的网络状结构。2# 试样莫来石发育情况比 3# 稍好, ZrO_2 为不规则粒状,分散分布,一般 $<5.0\ \mu m$ 。基质为多孔的网络状结构,但局部烧结好于 3#。

4 结 论

(1) 采用溶胶-凝胶法合成锆溶胶,并在刚玉-莫来石材质中引入 ZrO_2 , 可使 ZrO_2 在主体材料中形成包裹薄膜,使 ZrO_2 在主体材料中均匀分布,达到定量均匀掺入的目的,有助于提高刚玉-莫来石质材料的综合性能。

(2) 在刚玉-莫来石质材料中引入 ZrO_2 溶胶后,不仅提高了材料的抗热震性,而且提高了材料的高温

强度及高温蠕变性。

(3) 对于加入氧化锆溶胶的试样,氧化锆粒子的应力诱导相变增韧和微裂纹增韧是刚玉-莫来石质材料热震稳定性提高的主要原因。

参 考 文 献

- 1 张效峰,张秀琴,司全京. 刚玉-莫来石推板的研制与应用. 耐火材料, 1999, 33(1): 41-42
- 2 李纲举,罗再师. 低温烧结刚玉-莫来石推板的研制. 陶瓷工程, 2002, 34(1): 12, 18
- 3 王大志,侯碧辉,陈树榆. 纳米氧化锆的物相与尺寸效应. 分析测试学报, 1997, 16(5): 1-4
- 4 钟香崇,孙庚辰. 锆刚玉莫来石材料的热机械性能. 硅酸盐通报, 1994, 18(4): 3-11
- 5 N.C.B. iswas, S.P. Chaudhuri. Effect of thermal-shock and autoclave treatment on the microstructure of $Al_2O_3-ZrO_2$ composite. Ceramics International, 1997(23): 69-72

EFFECTS OF ZIRCONIA SOL ON THE PROPERTIES OF CORUNDUM - MULLITE DUPLEX CERAMICS

Guo Xingzhong Cheng Benjun Yang Hui

(Center for Nano- Science and Nano- Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract

Zirconia sol (ZrO_2) was added into corundum- mullite materials by sol- gel technology, and the effect mechanism of silica sol on the properties of corundum- mullite ceramics was investigated. It is found that the addition of ZrO_2 led by sol- gel can form sub- μm film on corundum- mullite particles, improve homogeneous distribution of ZrO_2 in the materials and control the microstructure of the materials. ZrO_2 can increase thermal shock resistance, high modulus of rupture and creep property of mullite- corundum duplex ceramic. The stress- induced- phase- transformation of ZrO_2 and micro- cracks are the main reasons for improving thermal shock resistance of corundum- mullite duplex ceramic.

Keywords: ZrO_2 Sol, mullite- corundum, duplex ceramics