

文章编号: CN31-1363(2000)02-0365-06

低熔点可切削微晶玻璃的组织与性能

马新沛, 李光新, 沈 莲

(西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘 要: 不同的晶化温度和保温时间对低熔点可切削微晶玻璃的微观组织形貌、切削性能和力学性能有明显影响. 试验表明, 600°C 保温 6~8h 与 650°C 保温 1~2h 的晶化效果等同, 具有最佳的切削性能和较高的抗弯强度. 更高温度晶化可使强度进一步提高, 但切削性能急剧下降.

关 键 词: 低熔点; 可切削微晶玻璃; 晶化; 可切削性; 强度

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

可切削微晶玻璃起源于七十年代, 由于其独特的切削性能受到了人们的广泛关注. 然而, 高温熔制 (1450°C 以上) 和复杂的晶化工艺 (成核、长大两段法)^[1~3] 使其生产成本较高, 因此在一定程度上阻碍了它的开发与应用.

本文所研制的低熔点可切削微晶玻璃是可切削微晶玻璃体系中的一个新组员, 它的突出特点是熔融温度低, 晶化工艺简便, 因此使生产周期大幅度缩短, 较大程度地降低生产成本, 为工业化生产和广泛推广使用可切削微晶玻璃创造了有利条件. 由于原料成分中引入了 ZnO 及多组元网络调整氧化物, 使晶化时成核和长大过程都发生一定的变化. 由此导致可切削微晶玻璃的组织结构与力学性能也发生相应的变化. 本文通过系列晶化工艺参数的变动, 分析研究不同晶化温度、不同保温时间条件下, 晶相的显微结构变化及与力学性能的关系.

2 实验条件与方法

2.1 玻璃成分与制备

本研究采用同类型结构体替代法对氟金云母组成进行替换, 替换比例采用摩尔百分比, 并根据有关推导将 F 增加 1/8 mol%^[4]. 经工艺探索后确定此材料的化学成分如表 1 所示.

将石英坩埚随炉升温至 1100~1200°C, 加入原料, 升温至熔炼温度 1250°C 保温 1.5~2.5h, 人工搅拌, 澄清 1h 后浇注在预热的铸铁板上, 缓冷. 熔炼的玻璃体透明、无色、无气泡等缺陷. 退火后切割成条形试件 (3mm×4mm×40mm), 供晶化和力学性能测试使用.

收稿日期: 1999-05-17, 收到修改稿日期: 1999-06-24

基金项目: 西安交通大学研究生院博士学位论文基金资助

作者简介: 马新沛, 女, 1952 年生, 博士研究生, 副教授

表 1 低熔点可切削微晶玻璃的化学成分

Table 1 Composition of machinable glass ceramic with low melting temperature(wt%)

SiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	ZnO	MgO	F
45~50	7~15	5~8	2~7	3~7	5~20	2~12	7~20	2~10

2.2 晶化设备与工艺

晶化采用管式电阻炉. 由电子电位差计和 UI37 直流电位差计共同检测炉温. 因在相同晶化温度下, 晶化效果与加热速度紧密相关^[5], 本文采用固定的升温方式: 试样随炉升温, 升温速度为 2°C/min. 晶化工艺曲线见图 1. 晶化温度设定在 600~750°C, 保温时间为 1、2、4、8h. 晶化后的显微结构用扫描电镜观察.

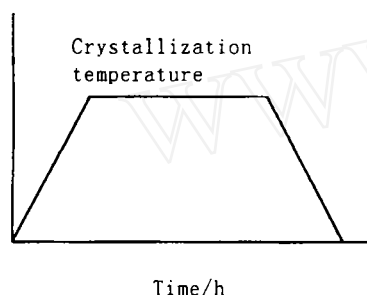


图 1 晶化工艺曲线

Fig. 1 Crystallization process

2.3 性能

2.3.1 切削性能

切削性能用钻削加工方式, 采用测试钻孔深度表征切削性能优劣. 每块试件钻孔三次, 取平均值. 每钻一个孔更换一只钻头, 以保证钻头的锐利. 试验参数中转速为 480r/min; 钻头直径: $\phi 3\text{mm}$; 钻孔时间: 10s; 力矩: $20\text{cm} \times 10\text{N}$, 忽略钻床的机械摩擦力.

2.3.2 力学性能

力学性能采用三点弯曲方式测试抗弯强度 (σ_{bb}). 试验在 Instron1195 电子拉伸试验机上完成. 试验方法参照 GB6569-86 标准.

3 试验结果与分析

3.1 晶化工艺与显微结构的分析讨论

晶化工艺试验后样品的显微结构见图 2、3.

图 2 一组照片反映了在 600°C 的较低温度下晶化时晶体生长的变化过程: 保温 2h 晶体数量少而细小, 呈针片状形态; 保温 4h 晶体相迅速增多 (约占 60%), 晶体形态仍呈针片状, 尺寸长大. 晶体间初步构成框架; 保温 8h 晶体进一步长大. 两维片状形态明显. 该组照片的组织形态及其晶化工艺与经典可切削微晶玻璃的晶化理论差异很大. 从工艺曲线上看, 本试验的晶化温度仅相当于通常晶化工艺的成核阶段. 而从组织形态上看, 本试验的晶化组织已达到通常晶化工艺长大的完成阶段^[6,7]. 众多研究认为, 微晶玻璃成核和长大速率都随温度变化呈正态分布. 而晶体生长速度的峰值温度远高于晶核形成速度的峰值温度^[8,9]. 而从本研究的晶化结果看, 通过同类型结构体替代使晶体生长的外在条件 (玻璃体的软化温度、粘度等) 及内在实质 (云母相元素组成和结构) 发生了变化, 导致晶化过程发生变化. 从照片中还可看出, 8h 晶化的晶体片比 4h 晶化的晶体片粗大, 数量减少. 由此可推知晶体的长大过程同时包含晶体间的合并现象.

图 3 为在 750°C 晶化后的组织结构. 它与图 2 的组织不同. 图 3 中 2h 晶化的组织为少量较粗大的片状晶体, 与图 2 中 2h 晶化的组织比较, 它针片粗大, 晶体相所占比例较大.

4h 晶化的组织为较粗大的二维片状形态,端部平齐.照片右侧一较大块晶体明显有不同取向的晶体片相互合并的现象. 8h 晶化的组织中晶体的片状形态更为明显,且趋于向六边形形状发展,见图 3(c). 结晶理论认为,云母相为高熵晶体,呈习性面生长.最突出的是 (001) 面. 无论用任何方法制取,云母均呈片状. 其外形趋于不规则六边形^[4]. 这与本研究的晶化组织形态一致. 8h 晶化的晶体相所占体积分数明显少于较短晶化时间的. 这表明在此温度下,保温 8h 已显太长. 在保温中,互相交联起来的氟金云母片转化成较大的片状或块状晶体,它们一般不再与相邻的其它晶体交联,这将使微晶玻璃的可切削性能变差.

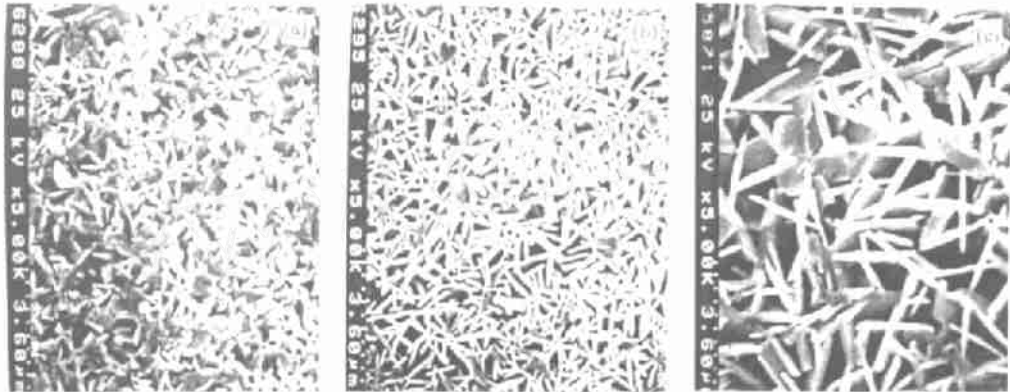


图 2 600°C 晶化不同时间后的显微结构

Fig. 2 Microstructure after crystallization at 600°C for different hours(SEM photograph)
(a) 2h; (b) 4h; (c) 8h

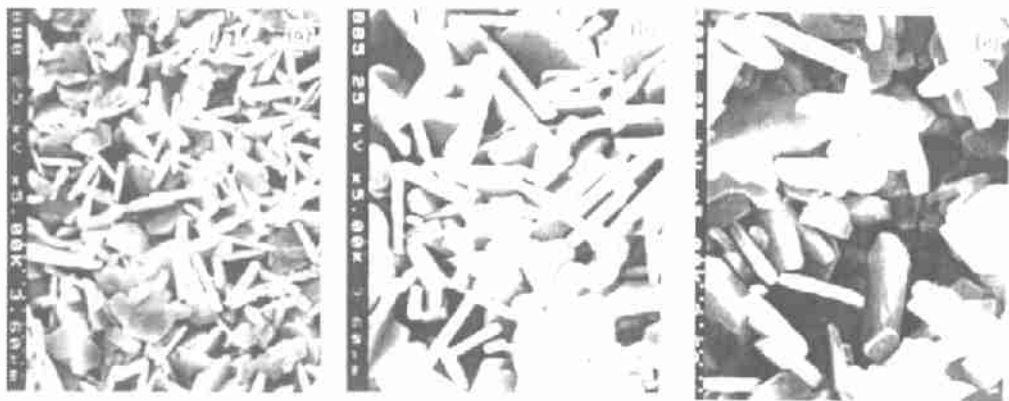


图 3 750°C 晶化不同时间后的显微结构

Fig. 3 Microstructure after crystallization at 750°C for different hours(SEM photograph)
(a) 2h; (b) 4h; (c) 8h

对比图 2、3 两组照片可看出,不同温度下晶化,晶体生长都具有成核、长大、合并的过程. 只是在 600°C 过程进行得缓慢,而 750°C 过程进行得较快. 晶化温度升高,使玻璃相粘度降低,有利于原子的扩散,使晶体长大速度提高. 但因温度升高降低了玻璃相的过冷

度,使晶核数量减少,因此较低温度晶化具有细小的组织结构,而较高温度晶化组织较粗大.

X 射线衍射分析表明, 600°C 及 750°C 晶化的样品主晶相均为氟金云母型晶体.

3.2 可切削性能的分析讨论

可切削性能是氟金云母类型微晶玻璃最具特色的性能之一. 利用此性能可将材料加工成尺寸精度高而形状复杂的结构件. 这是其它陶瓷材料难于做到的.

本研究对不同温度、不同保温时间晶化的试件进行了切削性能对比试验. 图 4 表示出 600、650°C 晶化的切削性能. 750°C 晶化的切削性能很差, 图 4 中未做表示.

从图 4 中可看出, 600°C 晶化随保温时间延长切削性能提高, 保温 6~8h, 切削性能趋于稳定. 650°C 晶化切削性能在保温 1~2h 之间出现极大值. 此时晶体组织结构与 600°C、8h 的十分相近. 随时间的继续延长, 切削性能明显下降. 结合图 2、3 的组织形态可看出, 晶体相数量多, 尺寸细小的结构其切削性能反而不如晶体相较粗大、有一定厚度的组织结构的切削性能.

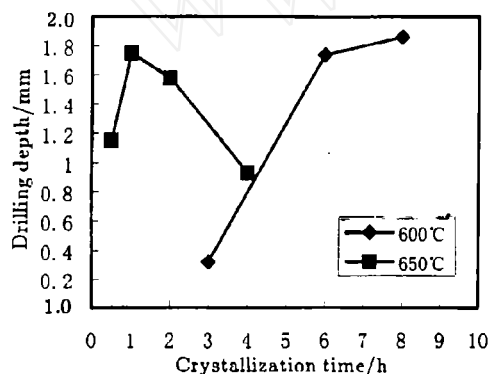


图 4 晶化温度和时间对加工性能的影响

Fig. 4 Machinability vs crystallization temperature and time

Note: Each datum in the figure is the average value for 3 samples

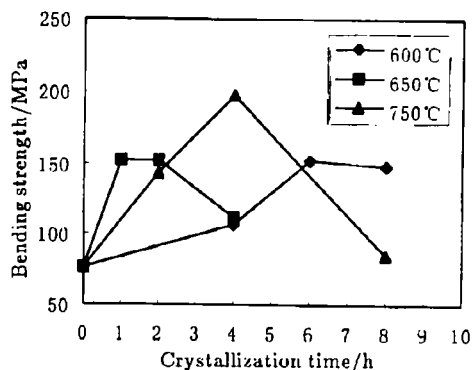


图 5 抗弯强度与晶化温度和时间关系

Fig. 5 Bending strength vs crystallization temperature and time

Note: Each datum in the figure is the average value for 3 samples

本文认为这可能与下列几点原因有关: (1)600°C、4h 晶化, 晶体相框架初步形成, 晶片间搭接松散, 以至有微薄的玻璃相阻隔, 见图 2(b), 裂纹从一个晶片向另一个晶片传递时, 要克服穿越晶片的阻力. 晶体很细的微晶玻璃开裂过程迅速终止, 为引发新的解理过程, 就得在切削过程中一次又一次添加新的机械能, 则可切削性很差. 而 8h 晶化的晶体间已达到融合性搭接状态. 云母结构的薄弱面 (001) 面有相互贯通的倾向, 使裂纹传递容易进行; (2)4h 晶化的晶片多而细小, 搭接松散, 第二维的宽度窄. 晶片在切削挤压应力下, 裂纹取向分散, 难于形成定向有效的裂纹传播途径; (3)8h 晶化的晶体不但二维方向上较宽, 而且第三维方向的厚度增加, 使云母层片中薄弱面数量增多, 有利于裂纹择优扩展. 650°C、1~2h 晶化的切削性能与 600°C、8h 晶化的相近. 这显然与两者组织结构相似有关. 这表明温度与时间有一定的互补作用. 进一步的延长保温时间或提高晶化温度, 晶体相合并加剧, 使晶体框架结构弱化. 因此使切削性能降低. 750°C 晶化后可切削性能差的

原因正在于此. 因此对于良好的可切削性来说, 有一最佳晶体尺寸, 云母晶体过粗过细都不利于微晶玻璃的可切削性. 从本文实验结果来看, 晶体长度为 $2\mu\text{m}$ 左右时可切削性能良好 (见图 2(c)).

3.3 弯曲强度的分析讨论

对机械构件而言, 切削性能仅是成型的条件, 而构件的使用性能则以其力学性能加以评价. 因此, 从机械构件角度看, 可切削微晶玻璃的强度是另一项十分重要的考核指标.

不同加热温度、不同保温时间晶化后的抗弯强度测试结果见图 5.

从图 5 中可看出, 600°C 晶化的强度峰值在 6~8h. 650°C 晶化强度的峰值在 1~2h 之间. 二者强度值接近. 结合前面讨论的 600°C 晶化 6~8h 与 650°C 晶化 1~2h 的组织结构和切削性能的相似关系, 进一步证明这两种工艺虽参数各异, 但效果等同. 从图 4、5 还可看出, 在 600°C 保温时间少于 8h 与 650°C 保温时间少于 2h 区域晶化的可切削性能与强度的变化趋势一致, 即随晶化时间延长, 可切削性能和强度基本上同时提高. 本文认为这是晶体早期生长阶段, 在此阶段随时间延长, 晶体相不断增加及框架结构逐渐完善所致.

750°C 晶化的强度随时间的变化与 600°C 和 650°C 有所不同. 2h 晶化的强度较低, 4h 强度达到峰值, 其后继续延长时间, 强度下降较快. 本文认为 750°C 晶化温度较高, 晶体生长过程与 600°C 、 650°C 有所不同, 晶体形态发生变化, 晶体的长宽比减小, 第三维厚度增大, 晶片合并增多, 晶片两端平钝等, 见图 2、3. 这种形态有利于强度的提高, 而对切削性能造成不利的影响. 750°C 、8h 晶化, 由于时间太长, 晶体的合并现象明显, 晶体相重新被玻璃相分割因而造成强度下降.

4 结论

1. 低熔点可切削微晶玻璃的切削性能与晶体相的形态有关. 600°C 保温 8h 与 650°C 保温 1~2h 晶化等效, 可获得较理想的切削性能, 并具有一定的强度.

2. 可切削微晶玻璃的晶化温度不同, 晶体相的形态不同. 较高的晶化温度使晶体相长宽比减小, 晶体合并, 晶片端头平钝, 有利于提高材料的强度, 而不利于可切削性能.

3. 在 750°C 长时间晶化, 晶体相发生合并, 晶体形态趋于向六边形发展, 使材料的强度降低.

参考文献:

- [1] 麦克米伦 P W 著, 王切干译. 微晶玻璃. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988. 8: 113-121.
- [2] Kenneth J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (6): 1353-1358.
- [3] 段仁官, 梁开明等. 硅酸盐学报, 1997, **25** (3): 305-311.
- [4] 张克从, 张乐德. 晶体生长科学与技术. 北京: 科学出版社, 1997. 144.
- [5] 作花济夫著, 蒋幼梅等译. 玻璃非晶态科学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986, **12**: 276.
- [6] 福格尔 W 著, 谢于深译. 玻璃化学. 轻工业出版社, 1988, **4**: 346-360.
- [7] Baldi G, et al. *Journal of Materials Science*, 1995, **30**: 3251-3255.
- [8] 朱光明, 黄占杰. 硅酸盐学报, 1988, **16** (5): 416-422.
- [9] Baik, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **80** (6): 1217-1222.

Microstructure and Properties of a Machinable Glass Ceramic with Low Melting Temperature

MA Xin-Pei, LI Guang-Xin, SHEN Lian

(Department of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A new machinable glass ceramic with low melting temperature was prepared and its microstructure, machinability and mechanical properties varied significantly with the variation of crystallization temperature and time. The test results show that optimum machinability and higher bending strength can be obtained when the glass ceramic is heated at 600°C for 6~8h or at 650°C for 1~2h, and its bending strength can be further increased with rising crystallization temperature, but its machinability will be decreased rapidly.

Key words low melting temperature; machinable glass ceramic; crystallization; machinability; strength

征文启事

第十届中国固态离子学学术讨论会与亚洲固态离子学学术讨论会将合并于 2000 年 10 月 29 日至 11 月 4 日在福州举行。热烈欢迎国内同行踊跃投稿 (未曾发表过的固态离子学领域的研究论文) 并参加会议。福州大学受托将承办此会议。

联系人: 王文继, 蔡增良。通信地址: 福州市工业路 523 号, 福州大学化学系, 邮编: 350002。

中国固态离子学分会敬启

征订启事

1999 年 6 月国际材料研究联合会第五届年会在北京举行, 本次会议共设 35 个分会。上海新材料研究中心主任郭景坤院士与上海同济大学姚熹院士任 DD 分会 — 先进陶瓷的正、副主席。100 多位代表 (包括来自大陆以外的国家和地区的代表三十多位) 参加并且发表了论文。会后以 DD 分会论文为主并接受其它分会的投稿, 由郭景坤院士和姚熹院士任主编, 中国科学院上海硅酸盐研究所资助, 上海新材料研究中心编辑, 上海科技出版社于 1999 年 11 月出版了 “The Relationship on Properties, Processing and Microstructure of Advanced Ceramics” 一书。书的内容主要有: 制备科学和技术、力学性能、电子性能三个部分。

如需订购者, 每本 98 元, 请将汇款汇至上海市定西路 1295 号, 上海硅酸盐研究所邮编: 200050, 金德玲、潘裕柏收。

2000 年 2 月