www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 63, 2, (2011), 379-385

Otrzymywanie tworzywa szkło-krystalicznego z fazą $ZnAl_2O_4$ w wyniku eliminacji struktur piroksenowych

Tomasz Okupski, Daniela Herman, Wiesław Walkowiak

Politechnika Koszalińska, Instytut Mechatroniki, Nanotechnologii i Techniki Próżniowej, ul. Racławicka 15-17, 75-620 Koszalin
e-mail: tomasz.okupski@tu.koszalin.pl, daniela.herman@tu.koszalin.pl, wieslaw.walkowiak@tu.koszalin.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań nad możliwością zastosowania tworzywa szkło-krystalicznego z układu $CaO-MgO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$, będącego modyfikacją układu $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, jako spoiwa do ziaren ściernych z mikrokrystalicznego tlenku glinu typu SG. W wyniku zmiany składu chemicznego tworzywa z układu $Al_{0,54}B_{0,9}Mg_{0,05}Zn_{0,38}Ca_{0,12}Si_{0,51}O_3$ możliwa jest eliminacja podstawowych struktur krystalicznych z grupy krzemianów (diopsyd, augit) na korzyść fazy spinelowej ($ZnAl_2O_4$). Tworzywo szkło-krystaliczne z udziałem gahnitu oraz należącego do grupy krzemianów wyspowych wilemitu (Zn_2SiO_4), charakteryzuje się korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi (K_{Ic} = 2,04 MPa·m$^{1/2}$) w porównaniu do tworzyw z udziałem faz krzemianowych (K_{Ic} = 1,28 MPa·m$^{1/2}$).
Słowa kluczowe: tworzywa szkło-krystaliczne, piroksen, spinel, właściwości mechaniczne

PREPARATION OF GLASS-CERAMICS CONTAINING $ZnAl_2O_4$ DUE TO THE ELIMINATION OF PYROXENE STRUCTURES

The paper presents an attempt of application of glass-crystalline material, coming from the $CaO-MgO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ system and being a modification of the $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ system, as a binder for abrasive grains of microcrystalline alumina of the SG type. The results indicate that a change of the chemical composition can eliminate crystal phases from a silicate group (diopside, augite) in the spinel phase ($ZnAl_2O_4$) favour. The glass-ceramic material containing crystal phases of gahnite ($ZnAl_2O_4$) and willemite (Zn_2SiO_4) has better mechanical properties (K_{Ic} = 2.04 MPa·m$^{1/2}$) in comparison to the materials with the pyroxene phases (K_{Ic} = 1.28 MPa·m$^{1/2}$).
Keywords: Glass-ceramic materials, Pyroxene, Spinel, Mechanical properties

1. Wstęp

Postęp w dziedzinie inżynierii materiałowej prowadzący do powstawania nowych, często innowacyjnych materiałów konstrukcyjnych, stanowi siłę napędową dla opracowywania procesów technologicznych ich obróbki. Spośród wielu, często bardzo nowoczesnych technik obróbki nowo opracowywanych materiałów, obróbka ścierna cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem głównie ze względu na dobrą jakość powierzchni obrobionej uzyskiwaną po procesie szlifowania. Innowacje w obszarze obróbki szlifowaniem polegają głównie na opracowywaniu nowych narzędzi ściernych coraz częściej z zastosowaniem nowych spoiw szklanych i szkło-krystalicznych [1, 2]. Obecność fazy krystalicznej w strukturze tworzywa szkło-krystalicznego poprawia jego właściwości fizykomechaniczne, a możliwość świadomej manipulacji składem chemicznym pozwala regulować rodzajem, rozmieszczeniem oraz morfologią cząstek krystalicznych. Jest to niezwykle istotne z punktu widzenia regulacji finalnych właściwości tworzywa szkło-krystalicznego, zwłaszcza w aspekcie zastosowań jako spoiwa do ceramicznych narzędzi ściernych [3, 4]. Spośród szerokiego spectrum zastosowań tworzyw szklistych oraz szkło-krystalicznych, tworzywa z układu CMAS ($CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$) [5] są najczęściej stosowane jako spoiwa wiążące, głównie ze względu na możliwość wykorzystania tanich surowców do ich produkcji oraz obecność fazy diopsydowej ($CaMg[Si_2O_6]$). Tworzywa te charakteryzują się dobrą zwilżalnością, niezwykle istotną z punktu widzenia tworzenia mostków wiążących ziarno-spoiwo, a obecność często monofazowych wydzieleń diopsydu podnosi odporność na zużycie ścierne oraz mikrotwardość tworzywa [6]. Obecność fazy krystalicznej w mikrostrukturze tworzywa szkło-krystalicznego stanowi barierę strukturalną oraz energetyczną dla propagującego pęknięcia, które może powstać na skutek dużych naprężeń występujących podczas pracy ściernicy. Pozwala to podnieść wytrzymałość narzędzia, a tym samym lepiej wykorzystać jego potencjał skrawny oraz zwiększyć jego trwałość.

Celem prezentowanej pracy było zbadanie możliwości zastosowania tworzyw szkło-krystalicznych z układu $Al_2O_3-B_2O_3-MgO-ZnO-CaO-SiO_2$ jako modyfikacji układu $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, dla wygenerowania faz krystalicznych o twardości wyższej niż fazy krzemianowe, co może być niezwykle interesujące dla zastosowań jako nowe spoiwa wiążące ziarna ścierne w kompozycie ściernym.

2. Materiały i metody badań

Materiały szkło-krystaliczne o wzorze chemicznym $Al_{0,54}B_{0,9}Mg_{0,05}Zn_{0,38}Ca_{0,12}Si_{0,51}O_3$ (tworzywo A), $Al_{0,11}B_{0,37}Mg_{0,04}Zn_{0,28}Ca_{0,10}Si_{0,93}O_3$ (tworzywo B) oraz $Al_{0,37}B_{0,34}Mg_{0,02}Zn_{0,29}Ca_{0,05}Si_{0,78}O_3$ (tworzywo C) otrzymano w wyniku wykorzystania technologii stosowanej w przemyśle szklarskim. Stopiony zestaw chłodzono gwałtownie w wodzie, a następnie suszono. Frytę następnie rozdrabniano w młynie kulowym dla uzyskania frakcji proszku poniżej 63 μm. Zdolność do krystalizacji tworzywa wyznaczano metodą DTA przy użyciu analizatora termicznego firmy MOM Węgry, przystosowanego do pracy w atmosferze powietrza od temperatury otoczenia do 1273 K. Sproszkowaną próbkę tworzywa w ilości 0,8 g umieszczano w tyglu korundowym, stosując także korund jako odnośnik. W celu obserwacji mikrostruktury i badań właściwości mechanicznych, z uzyskanego proszku formowano kształtki o wymiarach ϕ15x10 mm i obrabiano termicznie w warunkach odpowiadających temperaturze maksymalnego zarodkowania, zgodnie z wynikami DTA i temperaturze umożliwiającej związanie ziarn ściernych z Al_2O_3 w porowaty kompozyt ścierny, tj. w temperaturze z przedziału 1000-1100°C. Próbki tak obrobione termicznie poddano polerowaniu dla uzyskania lustrzanego połysku, a następnie wykonano badania mikrotwardości. Pomiaru twardości i długości pęknięć dokonano na twardościomierzu Vickers Hardness Tester FV-700 firmy Future–Tech. Corp. Japonia; zakres obciążeń 1-30 N, czas pomiaru 10s (zakres 1-99 s), pomiar elektroniczny z dokładnością do 0,1 μm. Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono na aparacie SIEMENS D 5000 stosując promieniowanie CuKα, czas zliczeń 5 s, rotacja próbki 1 rpm, zakres pomiaru 10-60°2θ. Obserwacji mikrostruktury obrobionych termicznie tworzyw i trawionych w 10%-wym roztworze HF dokonano w elektronowym mikroskopie skaningowym JEOL -JSM-5500 LX Japonia. Energię aktywacji E_a procesu krystalizacji tworzyw A, B, C wyznaczono metodą nieizotermiczną. Zarejestrowane krzywe DTA, będące punktem wyjścia dla określenia parametrów nukleacji i krystalizacji, zostały otrzymane dla różnych prędkości grzania *β,* tj. 5, 10 i 20°C/min.

3. Dyskusja i wyniki

Badania przeprowadzono zmodyfikowaną metodą Kissingera uwzględniającą, mechanizm krystalizacji, taki jak krystalizacja objętościowa lub krystalizacja powierzchniowa, który powinien być brany pod uwagę dla uzyskania prawidłowych energii aktywacji, zgodnie z następującym wzorem [7]:

$$ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_a}{RT} + const, \qquad (1)$$

gdzie n – parametr Avrami związany z mechanizmem krystalizacji, m – parametr, reprezentujący wymiar wzrostu kryształu [15, 16].

Aby można było uzyskać energię aktywacji dla wzrostu kryształu z wykresu ln $T_p^2/\beta^n = f(1/T_p)$, powinien być znany mechanizm krystalizacji. Parametr Avrami n może być wyznaczony przy użyciu wzoru Augisa i Bennetta [13]:

$$n = \left(\frac{2,5}{\Delta T}\right)\left(\frac{T_p^2 R}{E_a}\right), \qquad (2)$$

gdzie ΔT – szerokość piku w połowie wysokości maksimum DTA.

Wartości parametru n dla tworzyw B, C zostały wyznaczone na podstawie krzywych DTA, otrzymanych dla różnych prędkości grzania β (Tabele 1 i 2). W przypadku tworzywa szklanokrystalicznego A, które było wyjściowym dla dalszych analiz (Tabela 3), $n = m = 1$ [11]. W przypadku, gdy wartość $n \approx 1$ dominuje mechanizm krystalizacji powierzchniowej, a równanie (1) redukuje się do równania Kissingera [10]. Dla tworzyw B i C wartość parametru n, zawiera się pomiędzy 1-2 (Tabele 1 i 2), zatem można przyjąć, że proces nukleacji rozpoczyna się od powierzchni [17].

Tworzywa B i C wydają się być bardziej interesujące jako potencjalne spoiwa do wiązania ziaren ściernych, ze względu na obecność faz krystalicznych o lepszych właściwościach mechanicznych niż w przypadku tworzywa A [11]. Jest to istotne z punktu widzenia ograniczenia propagacji pęknięć powstających na skutek wysokich naprężeń występujących podczas procesu szlifowania.

Tabela 1. Temperatury w maksimum piku krystalizacji w zależności od szybkości grzania i parametr związany z mechanizmem krystalizacji tworzywa B.
Table 1. Temperatures at maximum of crystallization peaks as a function of heating rate and a parameter related to the mechanism of crystallization for the B material.

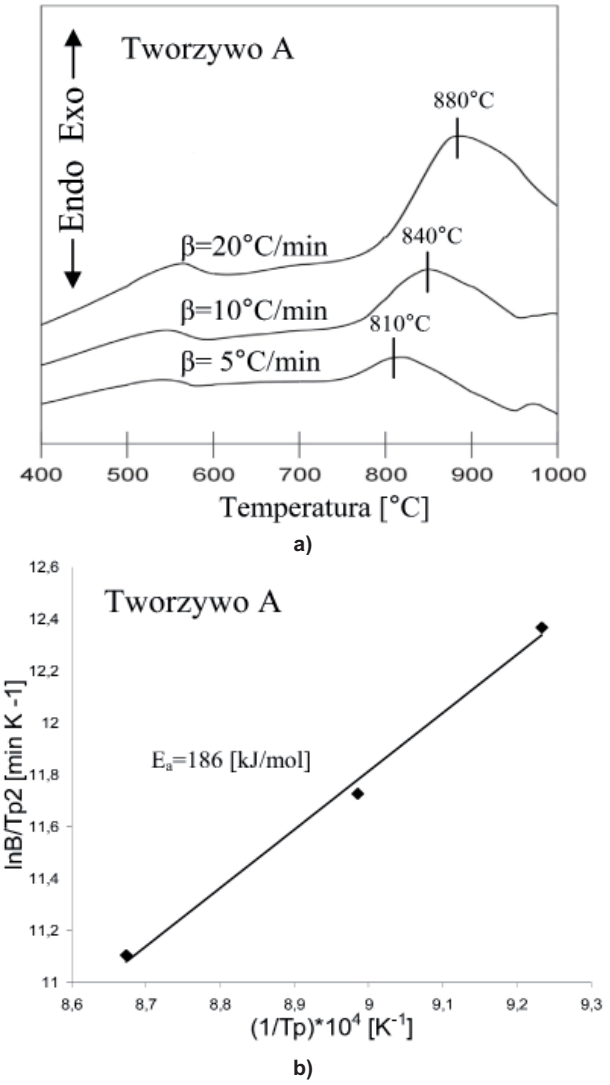
Szybkość grzania β [°C/min]	T_{p1}		Parametr Avrami n	T_{p2}		Parametr Avrami n
	[°C]	[K]		[°C]	[K]	
5	810	1083	2,1	870	1143	1,63
10	840	1113	1,69	900	1173	1,39
20	880	1153	1,44	915	1188	1,22

Tabela 2. Temperatury w maksimum piku krystalizacji w zależności od szybkości grzania i parametr związany z mechanizmem krystalizacji tworzywa C.
Table 2. Temperatures at maximum of crystallization peaks as a function of heating rate and a parameter related to the mechanism of crystallization for the C material.

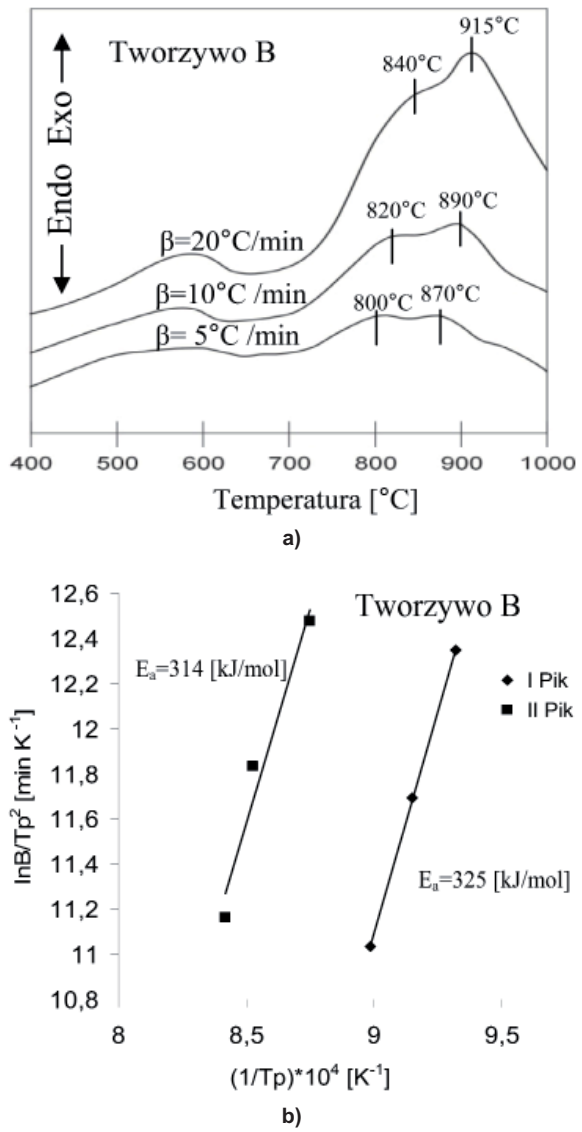
Szybkość grzania β [°C/min]	T_{p1}		Parametr Avrami n	T_{p2}		Parametr Avrami n
	[°C]	[K]		[°C]	[K]	
5	760	1033	1,26	880	1153	1,33
10	780	1053	1,52	900	1173	1,58
20	790	1063	1,26	920	1198	1,03

Tabela 3. Temperatury maksimum piku tworzywa A w funkcji różnych prędkości grzania [11].
Table 3. Temperatures at maximum of crystallization peaks as a function of heating rate for the A material [11].

Szybkość grzania β [°C/min]	T_p	
	[°C]	[K]
5	810	1083
10	840	1113
20	880	1153



Rys. 1. a) Krzywe DTA tworzywa A dla różnych prędkości grzania, b) zależność ln T_p^2/β od $1/T_p$ dla określenia energii aktywacji krystalizacji.
Fig. 1. a) DTA curves of the A material for different heating rates, b) ln T_p^2/β vs. $1/T_p$ used to determine the activation energy of crystallization.



Rys. 2. a) Krzywe DTA tworzywa B dla różnych prędkości grzania, b) zależność ln T_p^2/β od $1/T_p$ dla określenia energii aktywacji krystalizacji.
Fig. 2. a) DTA curves of the B material for different heating rates, b) ln T_p^2/β vs. $1/T_p$ used to determine the activation energy of crystallization.

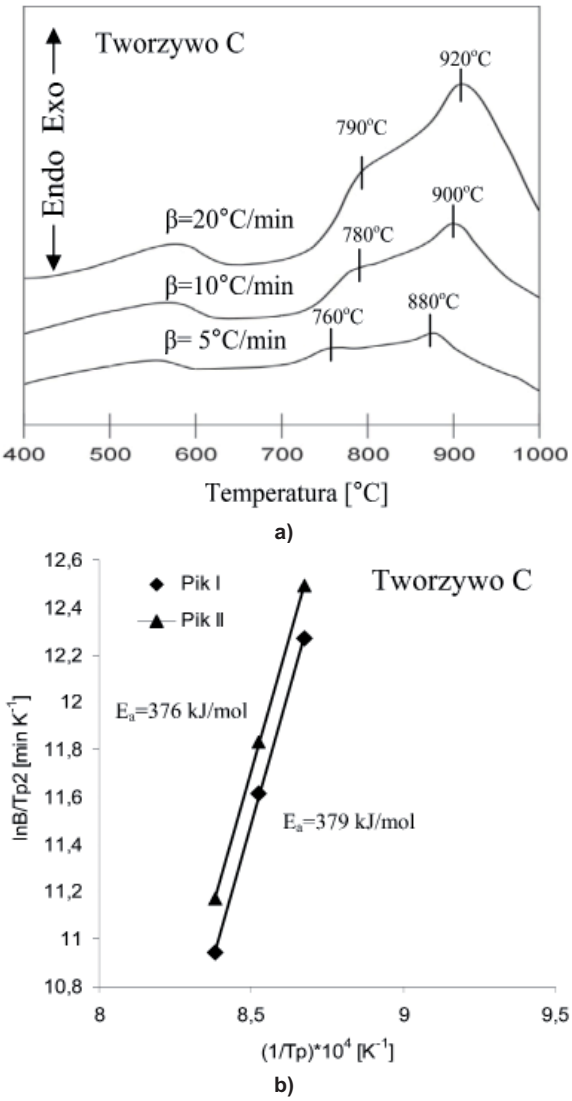
Wartość energii aktywacji procesu krystalizacji tworzywa z układu $Al_{0,54}B_{0,9}Mg_{0,05}Zn_{0,38}Ca_{0,12}Si_{0,51}O_3$ (tworzywo A) wynosi 186 kJ/mol (Rys. 1b) i jest prawie dwa razy niższa niż dla tworzywa B (314 i 325 kJ/mol) (Rys. 2b) i C (379 i 376 kJ/mol) (Rys. 3b). Ponadto krzywa DTA próbki A (Rys.1a) nie wykazuje tak wyraźnego efektu nakładania się pików egzotermicznych widocznych w postaci dwóch ekstremów temperaturowych (Rys. 2a i 3a).

Występowanie dwóch maksimów temperaturowych na krzywej DTA termogramu tworzywa B z układu $Al_{0,11}B_{0,37}Mg_{0,04}Zn_{0,28}Ca_{0,10}Si_{0,93}O_3$ (Rys. 2a) oraz tworzywa C z układu $Al_{0,37}B_{0,34}Mg_{0,02}Zn_{0,29}Ca_{0,05}Si_{0,78}O_3$ (Rys. 3a) może świadczyć o krystalizacji odmiennych faz krystalicznych powstałych na skutek przemian fazowych podczas procesu ich obróbki termicznej. Niższa wartość energii aktywacji dla tworzywa A świadczy o niższej wartości bariery energetycznej jaką muszą pokonać jony dla zainicjowania reakcji chemicznych prowadzących do powstania poszczególnych faz krystalicznych. Ma to szczególnie istotne znaczenie dla potencjalnych możliwości zastosowania tych tworzyw jako spoiw do ziaren ściernych. Bardzo ważnym jest również rodzaj faz krystalicznych powstających podczas obróbki termicznej w temperaturze odpowiadającej docelowej temperaturze wypalania ściernic (1000-1100°C).

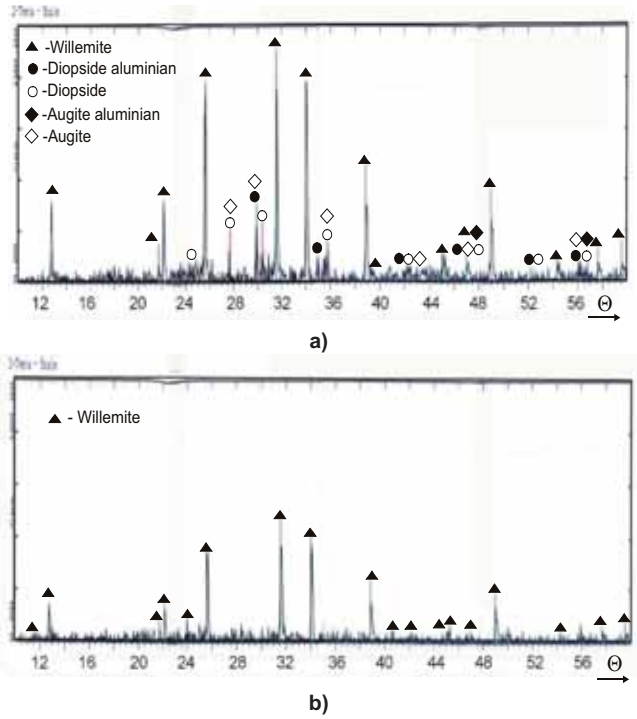
Obecność jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} w składzie chemicznym tworzywa szkło-krystalicznego A, powoduje krystalizację, w temperaturze egzotermicznego piku I, struktur należących do grupy piroksenów tj. diopsydu. Natomiast stosunkowo wysoki udział molowy Al_2O_3 może spowodować częściowe podstawienie krzemu glinem tetraedrycznym prowadzące do powstania augitu.

Analiza XRD tworzywa A (Rys. 4) wykazała obecność diopsydu ($CaMg[Si_2O_6]$) oraz mającego strukturę piroksenów augitu ($Ca(Mg,Al)[Si,Al)_2O_6]$). Wysoka koncentracja bardziej elektroujemnego[1] od wapnia i magnezu, cynku Zn^{2+} (Ca^{2+} = 0,93; Mg^{2+} = 1,05; Zn^{2+} = 1,15), preferującego koordyna-

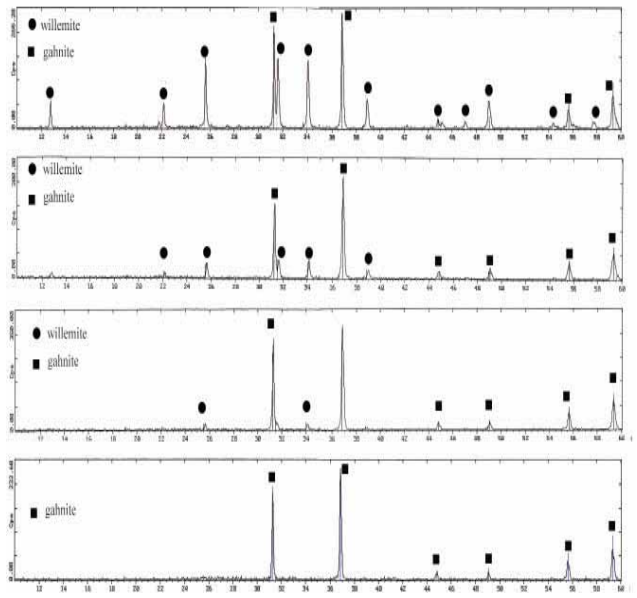
[1] Wg ładunków efektywnych Görlicha – Handke M. „Krystalochemia Krzemianów", Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2008, str.48.



Rys. 1. a) Krzywe DTA tworzywa C dla różnych prędkości grzania, b) zależność ln T_p^2/β od $1/T_p$ dla określenia energii aktywacji krystalizacji.
Fig. 1. a) DTA curves of the C material for different heating rates, b) ln T_p^2/β vs. $1/T_p$ used to determine the activation energy of crystallization.



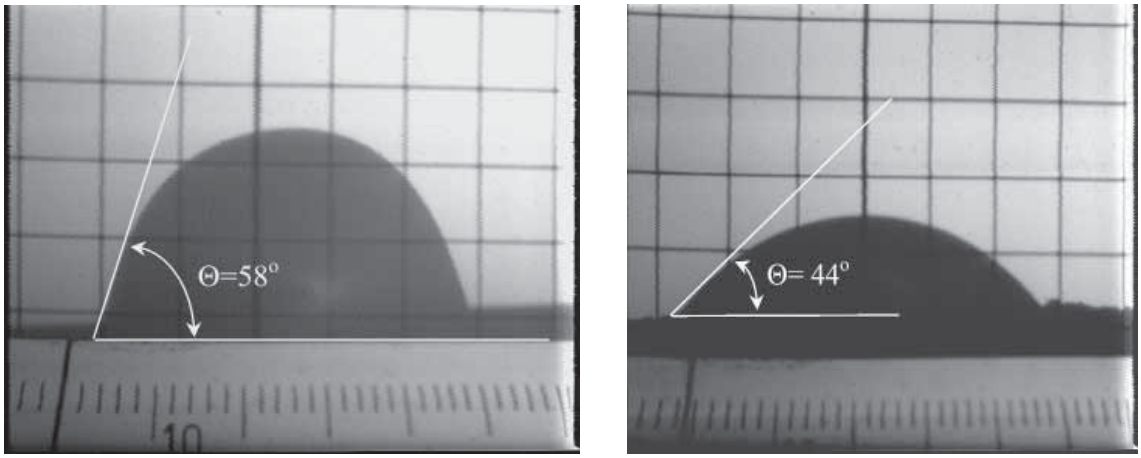
Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowskie próbki tworzywa A poddanego obróbce termicznej przez 1 h w temperaturze: a) 900°C, b) 1000°C.
Rys. 4. X-ray diffraction patterns of the A material heat treated for 1 h at the temperature of: a) 900°C, b) 1000°C.



Rys. 5. Dyfraktogramy rentgenowskie próbki tworzywa B poddanego obróbce termicznej w temperaturze: a) 840°C, b) 915°C, c) 1100°C d) powyżej 1100°C.
Rys. 5. X-ray diffraction patterns of the B material heat treated at the temperature of: a) 840°C, b) 915°C, c) 1100°C, d) over 1100°C.

cję tetraedryczną, powoduje krystalizację monokrzemianu cynku zbudowanego z pojedynczych tetraedrów $[SiO_4]^{4+}$. W strukturze tworzywa A występuje willemit (Zn_2SiO_4). Obróbka termiczna tworzywa A w temperaturze egzotermicznego piku II, właściwej dla wypalania narzędzi z jego udziałem (1000°C), powoduje zanik faz $CaMg[Si_2O_6]$ oraz $Ca(Mg,Al)[(Si,Al)_2O_6]$ na korzyść fazy Zn_2SiO_4. Spowodowane jest to rozpuszczaniem się fazy diopsydu oraz augitu w pozostałości szklistej na skutek obecności kationów Zn^{2+} [9] lub jest efektem zrywania mostków krzemotlenowych przez kationy z drugiej grupy układu okresowego pierwiastków obecnych w składzie tego tworzywa. Trwałość struktur piroksenowych jest niższa ze względu na większy udział wiązań typu jonowego w ich strukturze w porównaniu do struktur krzemianów wyspowych z udziałem kationu Zn^{2+} (Zn_2SiO_4). Powoduje to rozpad struktur piroksenowych i ich transformację w formę amorficzną. Obecność willemitu o twardości w skali Mohsa ≈5,5 w temperaturze 1000°C powoduje, że tworzywo A charakteryzuje się wartością współczynnika krytycznej intensywności naprężeń, stanowiącego miarę odporności na kruche pękanie, K_{Ic} = 1,28 MPa $m^{1/2}$ (Tabela 4).

Podwyższenie odporności na kruche pękanie i współczynnika K_{Ic} jest możliwe poprzez zmianę składu chemicznego tworzywa A. Skład chemiczny tworzyw B i C modyfikowano dla uzyskania faz krystalicznych o wyższej twardości niż obecne w tworzywie A fazy piroksenowe. Zmiana składu poprzez zwiększenie udziału SiO_2 z jednoczesnym zmniejszeniem udziału tlenków ZnO i Al_2O_3 powoduje krystaliza-

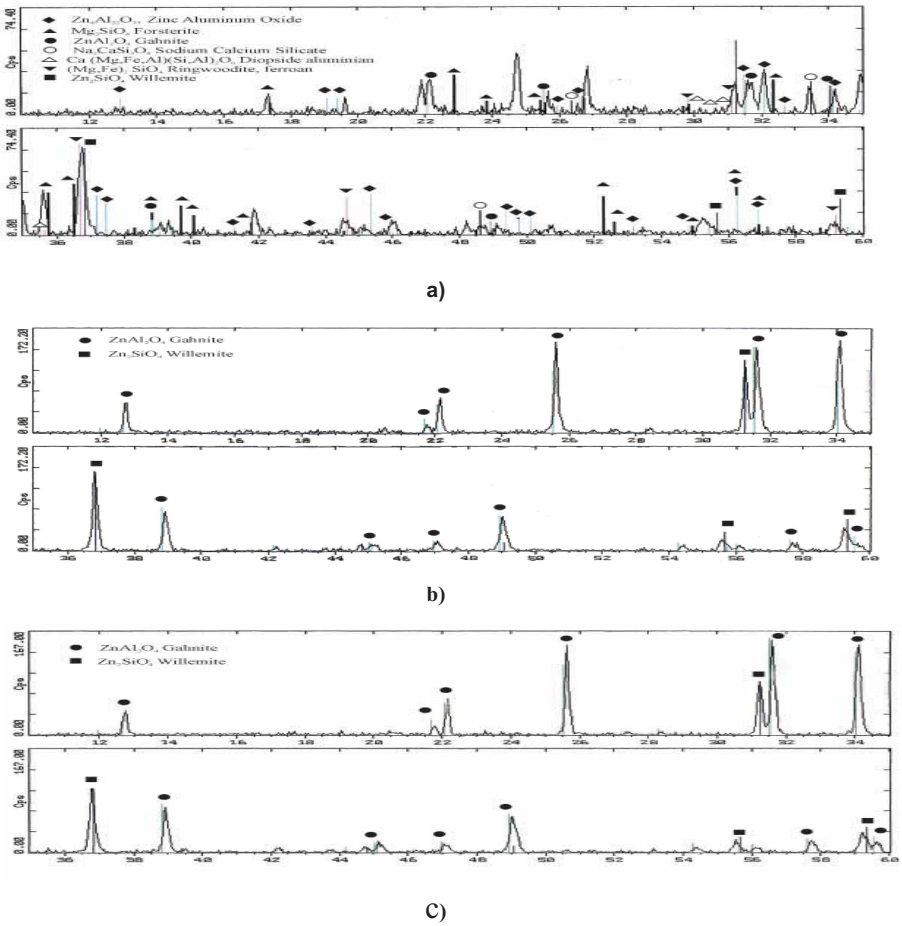


a) b)

Rys. 6. Kąt zwilżania: a) tworzywo B (1100°C), b) tworzywo C (1100°C).
Rys. 6. The contact angle of: a) B material (1100°C), b) C material (1100°C).

cję, w obszarze I-go i II-go piku egzotermicznego, spinelu ($ZnAl_2O_4$) i willemitu (Zn_2SiO_4) (Rys. 5).

Gahnit oraz willemit występują także w temperaturze, w której kompozyty ścierne z udziałem tworzywa B zostały poddane obróbce termicznej tj. 1100°C. Obecność fazy spinelowej ($ZnAl_2O_4$) o wysokiej twardości w skali Mohsa (7,5-8) w strukturze tworzywa B jest bardzo korzystna z punktu widzenia możliwości podwyższenia właściwości fizykomechanicznych, w tym odporności na kruche pękanie K_{Ic} = 2,04 (Tabela 4). Podwyższenie K_{Ic} ma szczególnie ważne znaczenie w przypadku zastosowania jako spoiw do ziaren ściernych, gdyż doraźne pękanie mostków wiążących jest efektem ich niskiej wytrzymałości na kruche pękanie. Wysoki udział fazy gahnitu oraz willemitu (gahnit ~40 %, willemit ~12 %), jak i stosunkowo duży wymiar krystalitów (~5 μm), powodują wzrost lepkości tworzywa B pogarszając zwilżalności ziaren ściernych, która jest niezwykle istotna z punktu widzenia tworzenia się menisku. Kąt zwilżania Θ dla spoiw ceramicznych powinien być mniejszy niż 45° dla spełnienia warunku bardzo dobrej zwilżalności (Rys. 6).



a)

b)

c)

Rys. 7. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek tworzywa C poddanego obróbce termicznej w temperaturze: a) 790°C b) 920°C c) 1100°C.
Rys. 7. X-ray diffraction patterns of the C material heat treated at the temperature of: a) 790°C, b) 920°C, c) 1100°C.

W przypadku tworzywa C, w temperaturze pierwszego piku krystalizacyjnego (Rys. 3a) występuje szereg faz krystalicznych należących zarówno do grupy krzemianów jak i spineli. Analiza XRD wykazała obecność fazy $Mg_2[SiO_4]$ (forsteryt), izomorficznego z forsterytem ringwoodytu $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, diopsydu $CaMg[Si_2O_6]$, wilemitu Zn_2SiO_4, gahnitu $ZnAl_2O_4$ oraz roztworów stałych krzemianu sodowo-wapniowego (Rys. 7a). Dalszy wzrost temperatury powoduje zanik faz należących do grupy oliwinów (forsteryt, ringwoodyt,) oraz piroksenów (diopsyd, augit), co może świadczyć o rozpuszczaniu się tych faz w pozostałości szklistej [4]. Ostateczną mikrostrukturę tworzywa C stanowią gahnit oraz willemit (Rys. 7c). Obecność tlenków o przewadze wiązań o charakterze jonowym (np. CaO) może powodować obniżenie temperatury transformacji oraz zmniejsza lepkość szkła w wyniku wprowadzenia do sieci dużych jonów metali utrudniających jonom tlenu mostkowanie wiązań z jednoczesnym obniżeniem temperatury zeszklenia [18]. Wartość kąta zwilżania $\Theta = 44^o$ dla tworzywa C pozwala je zakwalifikować jako tworzywo o bardzo dobrej zwilżalności i wskazać jako potencjalne spoiwo do wiązania ziaren ściernych w kompozycie ściernym.

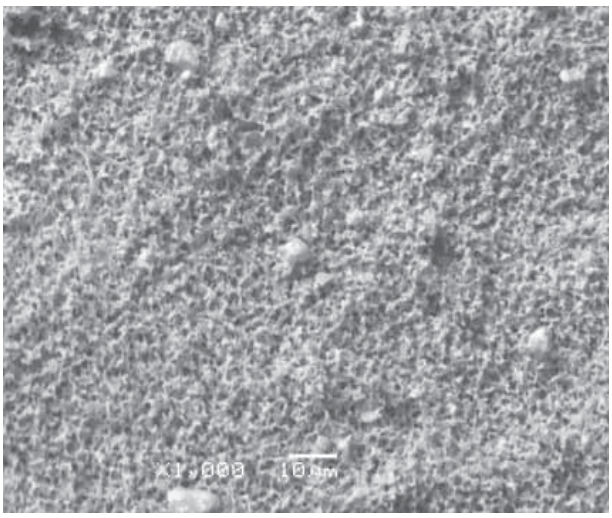
Tabela 4. Właściwości fizykomechaniczne badanych tworzyw.
Table 4. Physic-mechanical properties of the investigated material.

Rodzaj próbki	Twardość *Hv* [kG/mm^2]	K_{Ic} [MPa m$^{1/2}$]
Tworzywo A (1000°C)	549,0	1,28
Tworzywo B (1100°C)	579,6	2,04
Tworzywo C (1100°C)	519,3	1,72

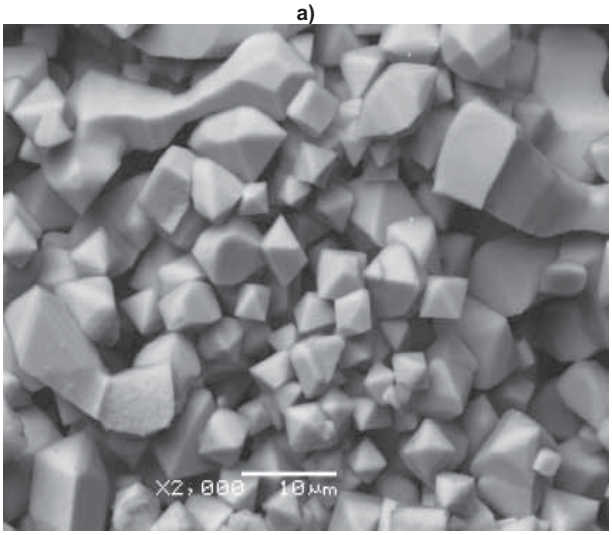
Obecność fazy spinelowej oraz piroksenowej w strukturze tworzyw B i C podwyższa wartość odporności na kruche pękanie (Tabela 4) w porównaniu do tworzywa A, w którym obecna jest wyłącznie faza należąca do krzemianów wyspowych i łańcuchowych, tj. willemitu oraz diopsydu i augitu. Może to być bezpośrednio związane z powstaniem struktur krystalicznych gahnitu o wysokiej twardości, co podnosi wytrzymałość całego tworzywa w wyniku hamującego działania tych krystalitów na mechanizm propagacji pęknięć. Ponadto jak można zaobserwować na obrazach SEM (Rys. 8), mikrostruktura tworzywa A jest odmienna niż tworzyw B i C. Tworzywo A charakteryzuje się drobnokrystaliczną mikrostrukturą o wielkości krystalitów poniżej 1 μm, natomiast średni wymiar krystalitów w tworzywie B wynosi powyżej 5 μm (tworzywo C 1-4 μm). Uzyskanie drobnokrystalicznej mikrostruktury tworzywa, o średniej wielkości ziarna ok. 1 μm (tworzywo A) w osnowie amorficznej, może sprzyjać swobodnemu rozprzestrzenianiu się pęknięć ze względu na dłuższą ścieżkę swobodną propagacji pęknięcia. Według Cook'a, [14] rosnąca wielkość ziarna powoduje wzrost odporności na pękanie. Może to mieć istotny wpływ na właściwości wytrzymałościowe tworzywa, zwłaszcza przy obecności fazy krystalicznej o wyższej twardości ($ZnAl_2O_4$) niż w przypadku fazy Zn_2SiO_4 występującej w tworzywie A.

4. Podsumowanie

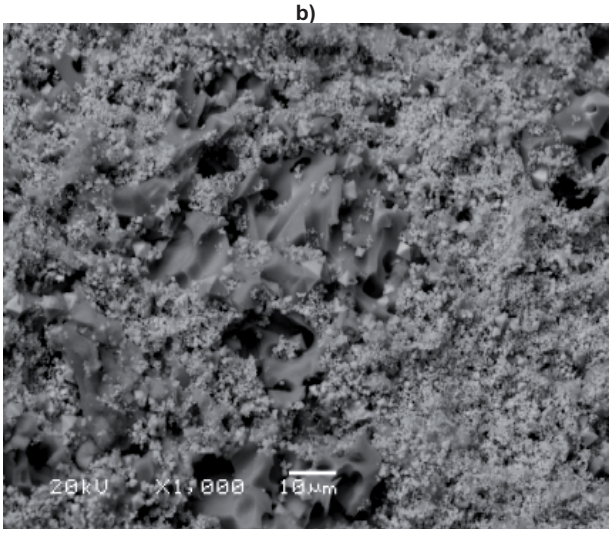
Zmiana składu chemicznego tworzywa A o ogólnym wzorze $Al_{0,54}B_{0,9}Mg_{0,05}Zn_{0,38}Ca_{0,12}Si_{0,51}O_3$ na



a)



b)



c)

Rys. 8. Mikrostruktura badanych tworzyw: a) tworzywo A (1000°C), b) tworzywo B (1100°C), c) tworzywo C (1100°C).
Rys. 8. SEM microphotographs of the studied materials: a) A material (1000°C), b) B material (1000°C), c) C material (1100°C).

$Al_{0,11}B_{0,37}Mg_{0,04}Zn_{0,28}Ca_{0,10}Si_{0,93}O_3$ (tworzywo B) oraz $Al_{0,37}B_{0,34}Mg_{0,02}Zn_{0,29}Ca_{0,05}Si_{0,78}O_3$ (tworzywo C), umożliwia eliminację struktur piroksenowych co prowadzi do uzyskania tworzywa szkło-krystalicznego z fazą spinelu $ZnAl_2O_4$ równomiernie rozproszonego w pozostałości szkli-

stej. Obecność fazy spinelu właściwego (gahnitu) w mikrostrukturze tworzyw B i C, powoduje podwyższenie współczynnika krytycznej intensywności naprężeń tych tworzyw z 1,28 $MPa \cdot m^{1/2}$ (tworzywo A) do 2,04 $MPa \times m^{1/2}$ (tworzywo B). Wysoki stopień krystaliczności tworzywa B powoduje pogorszenie zwilżalności, co nie pozwala klasyfikować tego tworzywa jako spoiwa do wiązania ziaren ściernych. Biorąc powyższe pod uwagę, spośród projektowanych tworzyw, najbardziej obiecującym jako spoiwo jest tworzywo C z uwagi na bardzo dobrą zwilżalność ziaren ściernych i drobnokrystaliczną strukturę (wielkości krystalitów ok. 1 μm) wobec ok. 5 μm krystalitów w strukturze tworzywa B.

Literatura

[1] Herman D., Plichta J., Karpiński T.: „Effect of glass-crystaline and amorphous binder application to abrasive tools made of microcrystalline alumina grains type", *SG*, Wear 209, (1997), 213-218.

[2] Herman D.: „Fundamentals of production and applications of new ceramic binders in abrasive tools made of aluminium oxide", University's Publishers of Technical University of Koszalin, Monographs of Mech. Department 94, Koszalin 2003.

[3] Tkalcec E., Kurajica S., Ivankovic H.: „Crystallization behavior and microstructure of powdered and bulk $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$", J. Non-Cryst. Solid., 351, (2005) 149-157.

[4] Reinosa J.J., Rubio-Marcos F., Solera E., Bengochea M. A., Fernandez J.F.: „Sintering behaviour of nanostructured glass-ceramic glazes", Ceram. Int., 36, (2010), 1845-1850.

[5] Patridge G.: „An overview of glass ceramics: Part 1- development and principal bulk applications", Glass Technology, 35, 3, (1994), 116-127.

[6] Herman D., Krzos J.: „Influence of vitrified bond structure on radial wear of cBN grinding wheel", J. Mat. Proc. Tech., 209 (2009), 5377-5386.

[7] Matusita K., Sakka S.: „Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis-Criterion on application of Kissinger plot", J. Non-Cryst. Solids, 38-39, (1980),741-746.

[8] Van der Laag N.J., Snel M.D., Magusin P.C.M.M., De With G.: „Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$)", J. Eur. Ceram. Soc., 24, (2004), 2417-2424.

[9] Yekta B.E., Alizadeh P., Rezazadeh L.: „Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties", J. Eur. Cer. Soc., 26, (2006), 3809-3812.

[10] Ovecoglu M.L., Kuban B.: „Characterization and crystallization kinetics of a diopside- based glass-ceramic developed from glass industry raw materials", J. Eur. Ceram. Soc., 17, (1997), 957-962.

[11] Herman D.: „Podstawy wytwarzania i zastosowań nowych spoiw ceramicznych w narzędziach ściernych z tlenku glinu", Monografia Wydziału Mechanicznego, Politechnika Koszalińska, Koszalin 2003.

[13] Augis J.A., Benett J.E.: „Calculation of the Avrami parameters for heterogeneus solid state reactions using a modification on the Kissinger method", J. Therm. Anal., 13, (1978), 283-292.

[14] Cook R.F., Frejman S.W., Baker T.L.: „Effect of microstructure on Reliability Predictions for Glass Ceramics", Mat. Sc. Eng., 77, (1988) 199-212.

[15] Sun T., Xiao H., Cheng Y., Liu H.: „Effect of MO (M=Ba,Mg,Ca) on the crystallization of $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ glass ceramic", 35, (2009), 1051-1055.

[16] Kaushik B., Sontakke D., Majumder M., Annapurna K.: „Non-isothermal crystallization kinetics and microstructure evolution of calcium lanthanum metaborate glass", J. Therm. Anal. Calorim., (2010), DOI 10.1007/s10973-009-0450-4.

[17] Park Y.J., Heo J.: „Nucleation and crystallization kinetics of glass derived from incinerator fly ash waste", Ceram. Int., 28, (2002), 669-673.

[18] Branda F., Costantini A., Luciani G., Laudisio G.: „The role of trivalent element oxides in CaO (Na_2O)-M_2O_3-SiO_2 glasses from Tg", J. Therm. Anala. Calorm., 64, (2001), 1017-1024.

♦

Otrzymano 9 września 2010; zaakceptowano 13 października 2010